

**Schwingungsaufgelöste
Untersuchungen an Azabenzolen mittels
Mass-Analyzed-Threshold-Ionization
Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat. (rerum naturalium)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Dipl. Phys.

Mikko Riese

Kiel, 31.05.2006

Kurzzusammenfassung

Die Mass-Analyzed-Threshold-Ionization (MATI) Spektroskopie stellt ein effektives Werkzeug zur Untersuchung ionischer Zustände dar. In Kombination mit dem Verfahren der Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization (REMPI) lassen sich sowohl Informationen über den gewählten Zwischenzustand als auch den ionischen Grundzustand aus einem Spektrum erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bestehender Versuchsaufbau weiter entwickelt und Messungen an Azabenzolen durchgeführt. Zusätzlich wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt um einen tieferen Einblick in die getroffenen Zuordnungen der Schwingungen sowie der Beobachtungen zu erhalten.

Azabenzole haben aus mehreren Gründen eine wichtige Bedeutung. Zum einen dienen sie als Modelmoleküle zur Untersuchung theoretischer Konzepte wie Schwingungskopplungen und strahlungslose Übergänge. Zum andern haben sie teilweise eine große Bedeutung in biochemischen Komponenten.

Für das einfachste Azabenzol Pyridine lagen bis zu dieser Arbeit noch keine schwingungsaufgelösten Spektren des ionischen Grundzustandes vor. Neben der Zuordnung der beobachteten Schwingungen im ionischen Grundzustand konnte die adiabatische Ionisierungsenergie erstmalig in einer so präzisen Form bestimmt werden. Aus den Messungen ergab sich ein Wert von 9.1978 ± 0.0008 eV. Der bis jetzt bekannte Wert lag bei 9.26 eV. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Pyridin bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes, entgegen bisherigen Annahmen, eine so starke Geometriestörung erfährt, dass es zu einer nicht planaren Gleichgewichtsgeometrie kommt, die zu einer Symmetriereduktion führt.

Für Pyrimidin konnte gezeigt werden, dass die Geometrie im ionischen Zustand planar ist und zur Punktgruppe C_{2v} gehört. Eine bis dahin vermutete Geometriestörung konnte ausgeschlossen werden. Frequenzverschiebungen von Schwingungen im ersten angeregten Zustand, welche bis dahin durch Schwingungskopplung erklärt wurden, lassen sich teilweise schon durch Änderungen in den Bindungsstärken erklären.

Pyrazine zeichnet sich durch eine starke Schwingungskopplung zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand aus. In bisherigen Arbeiten wurden dabei nur die Schwingungen 10a, 6a und 1 berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten daraufhin, daß auch die Schwingung 16a sowohl bei der Schwingungskopplung des ersten angeregten Zustandes als auch des ionischen Grundzustandes zu berücksichtigen ist.

Abstract

Mass-Analyzed-Threshold-Ionization (MATI) spectroscopy is a powerful tool for the examination of ionic states. In combination with Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization it is possible to get information about the ionic ground state and the selected intermediate state in the same spectrum.

In this work an existing experimental setup was advanced and used to perform measurements on azabenzenes. To add further evidence to the performed assignments of the vibrations and observations quantum chemical calculations have been conducted.

The detailed examination of azabenzenes by spectroscopic means gains its importance particularly by two reasons. Firstly they serve as models for the verification of theoretical concepts such as vibronic coupling and radiationless transitions in molecules. Secondly they are important model compounds for the study of biomolecular interactions and structures.

For the simplest azabenzene pyridine no vibrational resolved spectra of the ionic ground state were available till now. The adiabatic ionization energy of pyridine could be determined to be 9.1978 ± 0.0008 eV. The most precise value till now was 9.26 eV. Furthermore it could be shown that contrary to prior findings Pyridine undergoes a geometrical distortion from a planar to a non planar form upon activating the first excited state. This distortion leads to a symmetry reduction in the first excited state.

For pyrimidine it could be shown that it is planar in the ionic ground state belonging to the point group C_{2v} . A hitherto believed appearance of a geometrical distortion could be excluded. Frequency shifts of vibrations by activating the first excited state which were till now explained in terms of vibronic coupling could be partly explained due to changes in the bond strengths.

Pyrazine shows a strong vibronic coupling between the first and the second electronically excited state. In previous examinations only the vibrations 10a, 6a and 1 were regarded in the discussion of this coupling. The results obtained in this work indicate that also the vibration 16a has to be considered as well in the coupling of the first excited state as in the coupling of the ionic ground state.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis	VII
Kapitel 1 Einleitung.....	1
Kapitel 2 Grundlagen.....	5
2.1 <i>Physikalische Beschreibung von Molekülen</i>	5
2.1.1 Die Schrödingergleichung.....	5
2.1.2 Born-Oppenheimer- und adiabatische Näherung	6
2.1.3 Hartree-Fock	8
2.1.4 Möller-Plesset (MP) Störungstheorie.....	9
2.1.5 Konfigurationswechselwirkungen (configuration interaction).....	9
2.1.6 Multikonfigurationsverfahren	10
2.1.7 Dichte Funktional Theorie	10
2.2 <i>Molekülzustände und optische Übergänge</i>	12
2.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Franck-Condon-Prinzip.....	13
2.2.2 Potentialform und Schwingungsprogression.....	17
2.3 <i>Symmetrie und Auswahlregeln</i>	20
2.3.1 Einteilung der Moleküle in Punktgruppen	20
2.3.2 Elektronische Übergänge	23
2.4 <i>Störungen</i>	24
2.4.1 Herzberg-Teller-Kopplung.....	24
2.4.2 Schwingungskopplung (vibronische Kopplung)	25
2.4.3 Fermi-Resonanz	27
2.4.4 Renner-Teller- und Jahn-Teller-Effekt.....	28
2.4.5 Strahlungslose Prozesse	28
Kapitel 3 Photoionisationsspektroskopie.....	29
3.1 <i>Grundlagen</i>	29
3.2 <i>Photoionisationsmethoden</i>	30
3.3 <i>Spektroskopieverfahren</i>	32
3.3.1 REMPI (Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization-Spectroscopy).....	32
3.3.2 PIE (Photo-ionization efficiency spectroscopy).....	32

3.3.3	PES (Photo Electron Spectroscopy)	34
3.3.4	TPES (Threshold-Photo-Electron-Spectroscopy).....	34
3.3.5	ZEKE-Spektroskopie	35
Kapitel 4	MATI-Spektroskopie	39
4.1	Prinzip der MATI-Spektroskopie.....	39
4.2	Rydbergzustände.....	41
4.2.1	Definition von Rydbergzuständen.....	41
4.2.2	Lebensdauern von Rydbergzuständen.....	42
4.2.3	Feldionisation von Rydbergzuständen	44
4.3	„ $\Delta\nu = 0$ Vorzugsregel“.....	45
Kapitel 5	Versuchsaufbau	47
5.1	Ursprünglicher Aufbau des MATI-Spektrometers.....	47
5.2	Ursprüngliche Vorgehensweise zum Erhalten eines MATI-Signals.....	48
5.3	Modifizierter Versuchsaufbau und Vorgehensweise zum Erhalt eines MATI-Signals	50
5.4	Gesamtaufbau und Steuerung des Experiments.....	51
5.4.1	Lasersystem.....	52
5.4.2	Massenspektrometer.....	55
5.4.3	Steuerung und Datenaufnahme	58
Kapitel 6	Messungen an Azabenzolen.....	61
6.1	Motivation und Einleitung	61
6.2	Pyridin	64
6.2.1	REMPI-Spektrum des $S_1 \ ^1B_1(n\pi^*)$ Zustandes von Pyridin	64
6.2.2	MATI-Spektrum über den Ursprung.....	67
6.2.3	MATI-Spektrum über die $16^2, 16b^4$ und $16b^2 6a^1$ Zustände. Zusammenbruch der „propensity rule“	70
6.2.4	MATI-Spektren über die Zwischenzustände $6a^1$, $6b^1$ und 12^1	74
6.2.5	MATI-Spektren über die $10a$ und $16a$ Zustände	76
6.2.6	Theoretische Berechnungen	79
6.2.7	Zusammenfassung.....	83
6.3	Pyrimidin	85
6.3.1	REMPI-Spektrum des $S_1 \ ^1B_1(n\pi^*)$ Zustandes von Pyrimidin.....	85
6.3.2	MATI-Spektrum über den Ursprung.....	87
6.3.3	MATI-Spektren über die Schwingungen $6a^1$ und $6b^2$. Geometrieänderung entlang der $6b$ Schwingung ?	89
6.3.4	MATI-Spektren über die Schwingung $16a^1$ und $16a^2$. Geometrieänderung entlang der $16a$ Schwingung ?	91
6.3.5	Mati-Spektren über die Zustände $16b$ und 4 . Geometrieänderung entlang der Schwingungen $16b$ und 4 ?	92
6.3.6	MATI Spektren über die Schwingungen 1 und $16a^4$ Fermiresonanz zwischen 1^1 und $16a^4$	95
6.3.7	Theoretische Berechnungen	98
6.3.8	Zusammenfassung.....	102
6.4	Pyrazin.....	103
6.4.1	REMPI-Spektrum des $^1B_{3u}(n\pi^*)$ Zustandes von Pyrazin.....	103
6.4.2	MATI-Spektrum über den Ursprung.....	107
6.4.3	MATI Spektrum via $16b_1^1$	110
6.4.4	MATI-Spektren via $16a_1^1$ und Kombinationsbanden mit $16a^1$	111
6.4.5	MATI Spektrum via $10a^1 11^1$	113
6.4.6	MATI-Spektrum via $10a$	114
6.4.7	MATI Spektrum über die Schwingung 1^1	116
6.4.8	MATI-Spektren über $6a^1$ und $6a^2$	117

6.4.9	Mati-Spektrum über die Schwingung 5^16a^1	118
6.4.10	Theoretische Berechnungen.....	122
6.4.11	Zusammenfassung	125
Kapitel 7	Erweiterung der Meßsoftware.....	127
7.1	<i>Die Benutzeroberfläche</i>	127
7.2	<i>Menüpunkte</i>	128
7.2.1	Oszilloskop	128
7.2.2	LDL.....	128
7.2.3	FL3001	129
7.2.4	Aufnahme.....	129
Kapitel 8	Zusammenfassung.....	131
Kapitel 9	Ausblick	137
Anhang.....	139
	<i>Berechnete Strukturen, Energien und Schwingungsfrequenzen von Pyridin</i>	139
	<i>Berechnete Strukturen, Energie und Schwingungsfrequenzen von Pyrimidin</i>	144
	<i>Berechnete Strukturen, Energie und Schwingungsfrequenzen von Pyrazin</i>	147
Literaturverzeichnis	150

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Zwei Schnitte durch die Potentialhyperfläche am Beispiel des NO ₂ Moleküls (aus [Dem]).	12
Abbildung 2-2:	Schematische Darstellung zweier elektronischer Potentiale mit ihren Schwingungs- und Rotationsniveaus (aus [Dem]).	13
Abbildung 2-3:	Klassischer Umkehrpunkt nach dem Franck-Condon-Prinzip (aus [Dem]).	15
Abbildung 2-4:	Verdeutlichung des Franck-Condon-Prinzips für a) gleiche Kernabstände, b) Kernabstand im oberen Zustand etwas kleiner als im unteren Zustand, c) Kernabstand im oberen Zustand etwas größer als im unteren Zustand und d) Kernabstand im oberen Zustand wesentlich größer als im unteren Zustand (aus [Ban]).	16
Abbildung 2-5:	Lage der Schwingungsniveaus in einem harmonischen Potential (aus [Ban]).	17
Abbildung 2-6:	Lage der Schwingungsniveaus in einem Morsepotential (aus [Ban]).	18
Abbildung 2-7:	Pyridin mit seiner 2-zähligen Drehachse.	22
Abbildung 2-8:	Beispiel für den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung (aus [Dem03]).	26
Abbildung 3-1:	Verdeutlichung der unterschiedlichen Photoionisationsmethoden.	31
Abbildung 3-2:	Spektrum von NO wie es a) mittels PES, b) mittels PIE und c) mittels ZEKE erhalten worden ist aus [SCH].	33
Abbildung 3-3:	Schematische Darstellung des Prinzips der ZEKE-Spektroskopie (aus [Sch]).	35
Abbildung 3-4:	Darstellung des ZEKE Bandes (schraffierter Bereich) unterhalb jedes ionischen Zustandes. (aus [Sch]).	36
Abbildung 4-1:	Schematische Darstellung der Trennung der Rydbergneutralen von den spontanen Ionen in einem MATI-Aufbau.	40
Abbildung 4-2:	Boher-Sommerfeld Ellipse mit ihren charakteristischen Größen.	42
Abbildung 4-3:	Ungestörtes Coulomb-Potential (links) unter feldfreien Bedingungen und gestörtes Coulomb-Stark-Potential (rechts) in Anwesenheit eines elektrischen Feldes.	44
Abbildung 5-1:	Intensitätsverhältnisse nach altem Aufbau.	49
Abbildung 5-2:	Intensitätsverhältnisse nach neuem Aufbau.	51
Abbildung 5-3:	Schematischer Aufbau des FL3002 Farbstofflasers.	54
Abbildung 5-4:	Aufbau des MATI Experiments	57
Abbildung 5-5:	Blockschaltbild der elektronischen Steuerung.	58
Abbildung 5-6:	Blockschaltbild der computergestützten Steuerung und Datenerfassung.	59
Abbildung 6-1:	Ausgewählte Normalschwingungen am Beispiel des Pyridins mit den Bezeichnungen nach Wilson	63
Abbildung 6-2:	REMPI Spektrum des S ₁ Zustandes von Pyridin	64
Abbildung 6-3:	MATI-Spektrum von Pyridin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes	68
Abbildung 6-4:	MATI-Spektren von Pyridin über a) 16b ² und b) 16b ⁴ .	71
Abbildung 6-5:	MATI-Spektren von Pyridin über a) 6a ¹ , b) 6b ¹ und c) 6a ¹ 16b ²	75
Abbildung 6-6:	MATI-Spektrum von Pyridin über den 12 ¹ Zustand.	76
Abbildung 6-7:	MATI-Spektren von Pyridin über a) 16a ¹ und b) 10a ¹	77
Abbildung 6-9:	REMPI Spektrum des S ₁ Zustandes von Pyrimidin	85
Abbildung 6-10:	MATI Spektrum über den Ursprung des S ₁ Zustandes von Pyrimidin	88
Abbildung 6-11:	MATI Spektren über den a) 6a ¹ und b) 6b ² Zustand von Pyrimidin	90
Abbildung 6-12:	MATI Spektren über den a) 16a ¹ und b) 16a ² Zustand von Pyrimidin	92
Abbildung 6-13:	MATI Spektren über den a) 16b ¹ , b) 4 ¹ und c) 4 ² Zustand von Pyrimidin	94

Abbildung 6-14:	MATI Spektrum über den $10\ b^1$ Zustand von Pyrimidin.	95
Abbildung 6-15:	MATI Spektren über den a) 1^1 und b) $16a^4$ Zustand von Pyrimidin.	96
Abbildung 6-16:	Pyrimidin mit Kennzeichnung der einzelnen Atome.....	100
Abbildung 6-17:	REMPI Spektrum des S_1 Zustandes von Pyrazin	103
Abbildung 6-18:	MATI-Spektrum von Pyrazin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.....	108
Abbildung 6-19:	MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16b_1^1$ Zustand.....	110
Abbildung 6-20:	MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16a_1^1$ Zustand.	111
Abbildung 6-21:	MATI-Spektren von Pyrazin über a) den $16a_1^1 5^1$ und b) $16a^1 5^1$ Zustand.	112
Abbildung 6-22:	MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16a^1 6a^1$ Zustand.....	113
Abbildung 6-23:	MATI-Spektrum von Pyrazin über den $10a^1 11^1$ Zustand.....	114
Abbildung 6-24:	MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $10a^1$ und b) $10a^2$	115
Abbildung 6-25:	MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $10a^1 6a^1$ und b) $10a^1 16a^1$	116
Abbildung 6-26:	MATI-Spektrum von Pyrazin über die Schwingung 1^1	117
Abbildung 6-27:	MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $6a^1$ und b) $6a^2$	118
Abbildung 6-28:	MATI-Spektrum von Pyrazin über die $5^1 6a^1$ / $9a$ Schwingung.	119
Abbildung 6-29:	Ionisationsdynamik von Pyrazin über die $9a$ Schwingung mit und ohne VR.	120
Abbildung 6-30:	Pyrazin mit Kennzeichnung der einzelnen Atome.....	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Übersicht über die Symmetrieelemente.....	20
Tabelle 2.2:	Übersicht über die Punktgruppen.	21
Tabelle 2.3:	Kennzeichnung der Symmetrierassen.	22
Tabelle 6.1:	Schwingungen im S_1 Zustand von Pyridin	65
Tabelle 6.2:	Frequenzen der 16b Schwingung im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand (aus [Jes72]).....	66
Tabelle 6.3:	Schwingungen im D_0 Zustand von Pyridin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.....	69
Tabelle 6.4:	Gemessene und berechnete Frequenzen der Schwingungen 16a und 10a.....	77
Tabelle 6.5:	Schwingungen im D_0 Zustand von Pyridin	78
Tabelle 6.6:	Berechnete Geometrien von Pyridin.....	81
Tabelle 6.7:	Berechnete Frequenzen der Schwingungen 6a und 6b für verschiedene Funktionale	82
Tabelle 6.8:	Berechnete Frequenzen der Schwingungen 6a und 6b für verschiedene Basissätze.	82
Tabelle 6.9:	Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyridin	83
Tabelle 6.10:	Schwingungen im S_1 Zustand von Pyrimidin	87
Tabelle 6.11:	Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrimidin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.....	88
Tabelle 6.12:	Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrimidin.....	97
Tabelle 6.13:	Berechnete Anregungsenergien für den ersten angeregten Zustand vom Pyrimidin.	98
Tabelle 6.14:	Berechnete Geometrien von Pyrimidin	100
Tabelle 6.15:	Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyrimidin.....	101
Tabelle 6.16:	Schwingungen im S_1 Zustand von Pyrazin	104
Tabelle 6.17:	Frequenzen der Kombinationsbanden mit $16a^1$ und $10a^1$ im S_1 Zustand von Pyrazin.....	106
Tabelle 6.18:	Schwingungen von Pyrazin im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.....	108
Tabelle 6.19:	Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrazin.....	121
Tabelle 6.20:	Berechnete Geometrien von Pyrimidin	123
Tabelle 6.21:	Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyrazin.....	124

Kapitel 1 Einleitung

Um einen tiefern Einblick in das chemische und biologische Verhalten von Molekülen zu gewinnen, ist es nötig, deren Struktur und Elektronenverteilung zu kennen. Diese Daten lassen sich mit Hilfe der Molekülspektroskopie gewinnen.

Für die Untersuchung des Grundzustandes, sowie elektronisch angeregter Zustände stehen schon seit langer Zeit eine Vielzahl von hochauflösenden Verfahren zu Verfügung.

Bei der Untersuchung von ionischen Zuständen war die Auflösung lange Zeit stark limitiert. Ein Meilenstein in der spektroskopischen Untersuchung von ionischen Zuständen war die Einführung der ZEro-Kinetic-Energy-Spektroskopie (ZEKE) durch Schlag und Dethlefs [Sch], welche die rotationsaufgelöste Untersuchung von ionischen Zuständen erlaubt. Die Mass-Analyzed-Threshold-Ionization-Spektroskopie (MATI), welche von Zhu und Johnson [Zhu91] entwickelt wurde, beruht auf dem gleichen Prinzip wie die ZEKE-Spektroskopie, mit dem Unterschied, dass bei der MATI-Spektroskopie Ionen detektiert werden und bei der ZEKE-Spektroskopie Elektronen.

Im Rahmen dieser Arbeit kam die MATI-Spektroskopie zur Untersuchung von Molekülen zum Einsatz. Kombiniert man die MATI-Spektroskopie mit dem Verfahren der Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization (REMPI), so erhält man nicht nur Informationen über den ionischen Zustand, sondern im gleichen Spektrum auch Informationen über den gewählten Zwischenzustand.

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand in der Optimierung eines bestehenden MATI-Experiments. Mit dem bestehenden Aufbau war es bis dahin nur möglich, Substanzen zu messen, die ein sehr starkes Ein- oder Zweifarbensignal aufwiesen.

Nach erfolgreicher Optimierung wurden Messungen an den Azabenzolen Pyridin, Pyrimidin und Pyrazin durchgeführt. Azabenzole haben aus mehreren Gründen eine wichtige Bedeutung.

Zum einen dienen sie als Modellmoleküle zur Untersuchung theoretischer Konzepte wie Schwingungskopplungen und strahlungslose Übergänge. Für alle drei untersuchten Azabenzole existiert z.B. ein extrem schneller strahlungsloser Deaktivierungsprozess für den zweiten elektronisch angeregten Zustand.

Die Bestimmung, welcher Art dieser Prozess ist, war Gegenstand vieler Untersuchungen. Für die Deaktivierung stehen unterschiedliche Kanäle zur Verfügung. Dabei unterscheidet man zwischen photophysikalischen (intersystem crossing, internal conversion, vibrational relaxation und internal vibrational relaxation) und photochemischen (Isomerisierung) Prozessen. Für eine Überprüfung solcher Theorien ist sowohl eine genaue Bezeichnung der beteiligten elektronischen Zustände, als auch die Kenntnis ihrer Potentialhyperflächen unerlässlich.

Zum andern haben sie teilweise eine große Bedeutung in biochemischen Komponenten. Pyrimidin bildet das Grundgerüst der DNA Basen Adenin, Guanin, Cytosin, Thymin und Uracil. Pyridin kommt als Strukturbaustein in Nikotin und Vitamin B vor. Des Weiteren ist es ein wichtiger Ausgangsstoff bei der Synthese von Insektiziden, Herbiziden, Medikamenten und Vitaminen. Pyrazin findet sich im Vitamin B-10 wieder. Seine Derivate, wie zum Beispiel Phenanzin, sind für ihre antitumorische und antibiotische Aktivität bekannt.

Da, wie oben erwähnt, sich mit der MATI-Spektroskopie zur gleichen Zeit Informationen sowohl über den ausgewählten Zwischenzustand als auch den ionischen Grundzustand erhalten lassen, eignet sich dieses Verfahren besonders gut zur Untersuchung dieser Moleküle.

Obwohl der erste angeregte Zustand dieser Moleküle schon Gegenstand vieler theoretischer und experimenteller Untersuchungen war, konnte im Rahmen dieser Arbeit für alle drei Moleküle wichtige neue Informationen über diesen Zustand gewonnen werden.

Für den ionischen Grundzustand existieren wesentlich weniger Arbeiten als für den ersten angeregten Zustand.

Für Pyridin zum Beispiel gab es noch keine schwingungsaufgelösten Spektren des ionischen Grundzustandes. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind daher die ersten ihrer Art.

Beim Pyrimidin gibt es eine Arbeit von Sato et al. [Sat98], die den ionischen Grundzustand mittels ZEKE-Spektroskopie untersucht haben. Dabei wurden jedoch nur

Spektren über die starken Zwischenzustände mit a_1 Symmetrie aufgenommen. Hier werden Ergebnisse präsentiert, die durch die Aufnahme von Spektren über Zwischenzustände mit wesentlich geringer Intensität und anderer Symmetrie gewonnen werden konnten.

Pyrazin wurde von Zhu und Johnson [Zhu99] mittels ZEKE-Spektroskopie untersucht. Auch in dieser Arbeit wurden nur Spektren über starke Zwischenzustände aufgenommen. Mit Hilfe der Spektren, die im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit aufgenommen wurden, konnten vorher getroffene Bezeichnungen teilweise widerlegt werden, so wie andere Schwingungen das erste Mal identifiziert werden.

Kapitel 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nötig sind, in kurzen Zügen dargestellt. Erst wird die quantenchemische Beschreibung von Molekülen vorgestellt, gefolgt von der Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung. Danach wird auf Symmetrien und ihren Einfluss auf Übergänge eingegangen. Abschließend werden die verschiedenen Störungen dargestellt. Für eine tiefer gehende Betrachtung wird an den entsprechenden Stellen auf weiterführende Literatur verwiesen.

2.1 Physikalische Beschreibung von Molekülen

2.1.1 Die Schrödingergleichung

Ein Molekül, welches ein Vielteilchensystem mit K Kernen und N Elektronen darstellt, lässt sich mit Hilfe der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

beschreiben. Der Hamiltonoperator \hat{H} lässt sich dabei in zwei Operatoren zerlegen. Der erste Operator \hat{T} enthält die kinetische Energie aller Elektronen und Kerne und der Operator \hat{V} beschreibt die potentielle Energie. Die potentielle Energie wird dabei durch die Lage der Elektronen (r) und der Kerne (R) bestimmt. Die Schrödingergleichung ergibt sich dann zu

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(r, R), \quad (2-2)$$

mit

$$V(r, R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{k>k'} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right] \quad (2-3)$$

Der erste Term beschreibt die Coulombabstoßung zwischen den Kernen, der zweite die Anziehung der Elektronen durch die Kerne und der dritte Term die Abstoßung der Elektronen untereinander.

Die Lösung der Schrödingergleichung ist schon für das einfachste Molekül, das Wasserstoffion, nicht exakt möglich. Daher muss man physikalisch begründete Näherungen einführen, um das Problem zu lösen.

2.1.2 Born-Oppenheimer- und adiabatische Näherung

Da die Masse der Kerne sehr viel größer ist als die der Elektronen und sich die Kerne damit wesentlich langsamer als die Elektronen bewegen, kann man davon ausgehen, dass sich die Elektronen „momentan“ auf eine gegebene Kernkonfiguration einstellen. Dies ist gleichbedeutend damit, dass zu jeder Kernkonfiguration R eine wohldefinierte Elektronenverteilung r mit Wellenfunktion $\phi_n^{el}(r, R)$ im elektrischen Zustand $\langle n |$ gehört. Diese hängt dann von der Lage der Kerne, jedoch kaum von ihrer Geschwindigkeit ab. Die Elektronenhülle folgt also „adiabatisch“ der Kernbewegung. Diesen Sachverhalt drückt man mathematisch in Form einer Störungsrechnung aus. Ist die kinetische Energie der Kerne klein gegenüber der elektronischen Energie, kann man folgenden Störungsansatz machen:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}' \quad \text{mit} \quad \widehat{H}_0 = \widehat{T}_e + V \quad \text{und} \quad \widehat{H}' = \widehat{T}_K. \quad (2-4)$$

Wählt man die Lösungsfunktionen $\phi_n^{el}(r, R)$ derart, dass sie ein vollständiges orthonormales Funktionssystem bilden, so lässt sich jede Lösungsfunktion $\psi(r, R)$ durch eine Reihe nach diesen Funktionen entwickeln:

$$\Psi(r, R) = \sum_m \chi_m(R) \phi_n^{el}(r, R). \quad (2-5)$$

Setzt man (2-4) und (2-5) in (2-1) ein, so erhält man nach einigen Umformungsschritten (s. [Dem]) folgendes gekoppeltes Gleichungssystem für die Wellenfunktion der Elektronen $\phi_n^{el}(r, R)$ und die Wellenfunktion der Kerne $\chi_n(R)$:

$$\widehat{H}_0 \phi(r, R) = E_n^0(R) \phi(r, R), \quad (2-6)$$

$$\widehat{H}' \chi_n(R) + \sum_m c_{nm} \chi_m(R) = (E - E_n^0(R)) \chi_n(R). \quad (2-7)$$

Die Kopplung erfolgt über die Kopplungsmatrixelemente

$$c_{nm} = \int \phi_n^* \widehat{H} \phi_m dr - \frac{\hbar^2}{2} \left[\int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m dr \right] \frac{\partial}{\partial R_k}, \quad (2-8)$$

welche die Kopplung verschiedener elektronischer Zustände ϕ_n und ϕ_m aufgrund der Kernbewegung beschreiben.

Bei der **Born-Oppenheimer-Näherung** [Bor27] werden in Gleichung (2-7) alle c_{nm} Null gesetzt. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Kopplung zwischen Kernbewegung und Elektronenhülle vollständig vernachlässigt wird. Damit gehen die gekoppelten Gleichungen (2-6) und (2-7) in folgende entkoppelte Gleichungen

$$\widehat{H}_0 \phi(r, R) = E^0(R) \phi(r, R), \quad (2-9)$$

$$\left(\widehat{T}_K' + E_n^0 \right) \chi_n(R) = E_{n,i}^0 \chi_{n,i}(R), \quad (2-10)$$

mit den elektronischen Lösungsfunktionen ϕ_n^{el} bei gegebenen Kernabstand R und den Kernwellenfunktionen $\chi_{n,i}$ für den Energiezustand i des Kerngerüsts im n -ten elektronischen Zustand über. Gleichung (2-9) bildet die Grundlage, um elektronische Zustände als Potentialflächen $E_n^0(R)$ berechnen zu können. Die Schwingungen und Rotationen des Kerngerüsts werden mit Hilfe von Gleichung (2-10) beschrieben.

Eine etwas genauere Beschreibung erfolgt mit Hilfe der **adiabatischen Näherung**, bei der man die c_{nm} in Diagonalterme c_{nn} und Nichtdiagonalterme c_{nm} ($n \neq m$) aufteilt. Vernachlässigt man die Nichtdiagonalterme, so ergibt sich anstelle von Gleichung (2-10) die folgende Gleichung

$$\left(\widehat{T}_K' + U_n \right) \chi_n(R) = E_{n,i}^0 \chi_{n,i}(R), \quad (2-11)$$

mit

$$U_n = E_n^0(R) + \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \int \left(\frac{\partial \phi_n^{el}}{\partial R_k} \right) dr. \quad (2-12)$$

Das Potential U_n enthält gegenüber dem Potential in der BO-Näherung einen Korrekturterm, der von der Masse der Kerne abhängt. Es wird hierbei berücksichtigt, dass sich die Elektronenhülle doch nicht „momentan“ auf die Kernkonfiguration einstellt, sondern eine kleine Verzögerung auftritt, die von der kinetischen Energie der Kerne abhängt.

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung ist es nur möglich exakte Lösungen für das Wasserstoffion und ähnliche Eielektronensysteme zu finden. Bei den

quantenchemischen Rechenverfahren kann man grundsätzlich zwischen ***ab initio*** (vom Anfang an) und zwischen **semiempirischen** Verfahren unterscheiden. Bei den semiempirischen Verfahren fließen experimentell ermittelte Daten in die Rechnungen mit ein, während bei *ab initio* Rechnungen auf experimentelle Daten verzichtet wird und nur Näherungen eingeführt werden. Im Folgenden sollen kurz einige der *ab initio* Verfahren vorgestellt werden.

2.1.3 Hartree-Fock

Ausgehend von der oben beschriebenen BO-Näherung ist, bei gegebener Kernkonfiguration, Gleichung (2-9) zu lösen. Probleme bereitet dabei der letzte Term in Gleichung (2-3), der verhindert, dass man die elektronische Wellenfunktion als ein Produkt aus Einelektronenwellenfunktionen schreiben kann:

$$\phi^{el} = \phi_1 * \phi_2 * \dots * \phi_N. \quad (2-13)$$

Mit Hilfe so eines Ansatzes wäre eine Separation in n getrennte Einelektronen-Schrödingergleichungen zur Bestimmung der Molekülorbitale möglich.

Die entscheidende Näherung ist die Zentralfeldnäherung. Dabei wird die Bewegung eines Elektrons in einem gemittelten Feld aller anderen Elektronen betrachtet. Wechselwirkungen zwischen Elektronen gleichen Spins werden dabei vernachlässigt. Der Vorteil dieser Näherung besteht darin, dass es jetzt möglich ist, einen Ansatz nach Gleichung (2-13) durchzuführen.

Die dritte Näherung betrifft die Wellenfunktion, die nur für sehr wenige Einelektronensysteme exakt bekannt ist. Die Wellenfunktion wird als Linearkombination aus Basisfunktionen gebildet (s. [Jen], [You]). Die so erhaltenen Orbitale (Kohn-Sham-Orbitale [Koh65]) werden in der Slaterdeterminante zusammengefasst.

$$\phi^{el} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2-14)$$

Die Zeilen stellen dabei die Einelektronenwellenfunktionen, also die Molekülorbitale dar, während die Elektronenkoordinaten in den Reihen gegeben sind. Die Zusammenfassung in einer Slaterdeterminanten gewährleistet dabei die Einhaltung des „Pauli-Prinzips“.

Der erste Schritt bei der Rechnung besteht im „Raten“ der Orbitalkoeffizienten (Koeffizienten der Linearkombination). Diese Funktion wird benutzt, um die Energie und einen Satz von neuen Orbitalkoeffizienten zu berechnen. Diese Rechnung wird iterativ solange wiederholt, bis die Energie und die Orbitalkoeffizienten, innerhalb eines spezifizierten Rahmens, gleich bleiben. Dieses iterative Rechenverfahren nennt man **„self-consistent field“ (SCF) Verfahren**.

Der Nachteil des HF-Verfahrens ist, dass explizite Elektronenwechselwirkungen nicht berücksichtigt werden. Viele Rechnungen beginnen mit einer HF-Rechnung und führen anschließend eine Korrektur, die die **Korrelation** berücksichtigt, aus.

2.1.4 Møller-Plesset (MP) Störungstheorie

Eine Möglichkeit Korrelationen zu berücksichtigen, besteht in einer Störungsrechnung. Dabei wird als ungestörter Hamiltonoperator der Hamiltonoperator der HF-Rechnung verwendet und ein Störoperator addiert. Die gebräuchlichste Störungsrechnung ist die von Møller und Plesset [Møl34]. Je nachdem, bis zu welcher Ordnung die Störung berücksichtigt wird, unterscheidet man zwischen MP2, MP3 und MP4 Rechnungen. Höhere Ordnungen sind aufgrund der hohen benötigten Computerleistung und Rechendauer nicht gebräuchlich.

2.1.5 Konfigurationswechselwirkungen (configuration interaction)

Neben der Slaterdeterminante, welche die HF-Wellenfunktion beschreibt, gibt es eine Vielzahl anderer Möglichkeiten die Elektronen in den Orbitalen zu verteilen. Bei den HF-Determinanten sind die Elektronen so verteilt, dass zuerst die energetisch niedrigsten Orbitale doppelt besetzt werden. Alle anderen denkbaren Determinanten ergeben sich durch Verrücken eines oder mehrer Elektronen aus einem doppelt besetzten Orbital in ein virtuelles Orbital. Die Wellenfunktion ergibt sich dann als Linearkombination aus allen denkbaren Anregungen. Die Spezifizierung der Konfigurationswechselwirkungs-Rechnung ergibt sich aus der Anzahl der verwendeten Elektronen zur Erzeugung der Determinanten. Wird nur ein Elektron ausgetauscht, so spricht man von „configuration interaction single-excitation“ (**CIS**). Werden zwei Elektronen ausgetauscht, so spricht man von „configuration interaction single- and

double excitation“ usw. Die Konfigurationswechselwirkungsrechnung, bei der alle möglichen Anregungen berücksichtigt werden, nennt man „full CI“. CIS Rechnungen sind eine gute Näherung für angeregte Zustände, verändern jedoch nicht die Grundzustandsenergie.

2.1.6 Multikonfigurationsverfahren

Full-CI Rechnungen, bei denen alle Konfigurationen berücksichtigt werden, sind im Allgemeinen nur für sehr kleine Systeme durchführbar. Die Verwendung nur einer angeregten Determinanten führt hingegen zu recht ungenauen Ergebnissen. **MCSCF** (Multi-configurational self-consistent field) Rechnungen benutzen wie die CI mehrere Determinanten. Es werden jedoch nur diejenigen Konfigurationen berücksichtigt, die für eine qualitativ richtige Beschreibung nötig sind. Die Orbitale werden dazu in drei Klassen eingeteilt.

1. inaktive Orbitale sind in allen Konfigurationen doppelt besetzt
2. aktive Orbitale können eine Besetzungszahl von 0 bis 2 annehmen
3. virtuelle Orbitale sind in allen Konfigurationen unbesetzt

Bei einer **CASSCF** (Complete aktive space self-consistent field) Rechnung wird eine Full-CI Rechnung innerhalb der aktiven Orbitale durchgeführt. CASSCF Rechnungen können sowohl für angeregte Zustände als auch für den Grundzustand durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind im Allgemeinen genauer als die einer CIS Rechnung, jedoch nur wenn der aktive Raum richtig gewählt wird. Sie erfordern also wesentlich mehr Überlegungen von demjenigen, der sie durchführt, als die CIS Rechnungen. Bei falscher Wahl der Orbitale kann es sehr lange dauern, bis die Rechnung ohne zu konvergieren abbricht.

2.1.7 Dichte Funktional Theorie

Einen anderen Weg als die bis hier beschriebenen Verfahren beschreitet die DFT. Das Prinzip der DFT besteht darin, dass die Energie eines Moleküls sich auch durch die Elektronendichte, anstelle der Wellenfunktion, beschreiben lässt. Hohnberg und Kohn [Hoh64] fanden heraus, dass sich die Energie des Grundzustandes vollständig durch die

Elektronendichte beschreiben lässt. Zu jeder Energie existiert genau eine Elektronenverteilung.

Die Wellenfunktion für ein N -Elektronensystem beinhaltet $3N$ Koordinaten (bei Berücksichtigung des Spins $4N$). Die Elektronendichte ist das Quadrat der Wellenfunktion integriert über $N-1$ Elektronen und hängt, unabhängig von der Anzahl der Elektronen, nur von drei Koordinaten ab.

Das Ziel der DFT ist es, ein Funktional zu entwickeln, dass die Elektronendichte und die Energie miteinander verknüpft.

Analog zur Wellenmechanik wird das Energiefunktional in drei Teile aufgeteilt.

1. $T[\rho]$: kinetische Energie
2. $E_{ne}[\rho]$: Anziehung zwischen Kernen und Elektronen
3. $E_{ee}[\rho]$: Abstoßung der Elektronen untereinander

Der dritte Teil lässt sich noch in zwei weitere Teile aufteilen:

1. $J[\rho]$: Coulombanteil
2. $K[\rho]$: Austauschanteil

$E_{ne}[\rho]$ und $J[\rho]$ können durch ihren klassischen Ausdruck angegeben werden (s. [Jen]). Ein früher Versuch die anderen Funktionale darzustellen, wurde von Thomas und Fermi auf Grundlage eines nicht-interagierenden einheitlichen Elektronengases gegeben. Der Fehler in der Gesamtenergie betrug dabei 15-50%.

Die Einführung von Orbitalen durch Kohn und Sham [Koh65] bildete die Grundlage, um die DFT mit Computern berechnen zu können. Dabei war die Grundidee, das Funktional für die kinetische Energie in zwei Teile, einen der exakt berechnet werden kann und einen kleinen Korrekturterm, aufzuteilen.

Der Verlauf einer DFT-Rechnung ist ähnlich wie bei der HF-Rechnung. Auch hierbei handelt es sich um ein SCF-Verfahren. Für eine genauere Betrachtung sei auf [Jen] verwiesen.

Es werden bei der DFT Rechnung die gleichen Basisfunktionen wie bei der HF-Rechnung verwendet. Neben den Basissätzen beinhalten die Computerprogramme auch

schon fertige Dichtefunktionale, die sich in ihren Näherungen unterscheiden. Das gebräuchlichste ist zur Zeit das B3LYP Funktional.

2.2 Molekülzustände und optische Übergänge

Gleichung (2-9) bildet die Grundlage, um elektronische Zustände als Potentialhyperflächen in Abhängigkeit der Kernkonfiguration R darstellen zu können. Die Dimension der Potentialhyperfläche entspricht dabei der Anzahl der Normalschwingungen des Moleküls. Sie beträgt also $3N-5$ für eine lineares Molekül und $3N-6$ für ein gewinkeltes Molekül, wobei N die Anzahl der Kerne darstellt. Schon bei einem dreiatomigen gewinkelten Molekül wird die potentielle Energie $E_n^{el}(R)$ durch drei Variablen beschrieben. Dies ist graphisch nicht mehr darstellbar. Daher wählt man entweder Schnitte durch die Potentialhyperfläche (Abbildung 2-1), bei denen nur eine Koordinate variiert wird und die anderen festgehalten werden, oder man stellt die Fläche in Form von Höhenlinie dar, wobei zwei Koordinaten variiert werden.

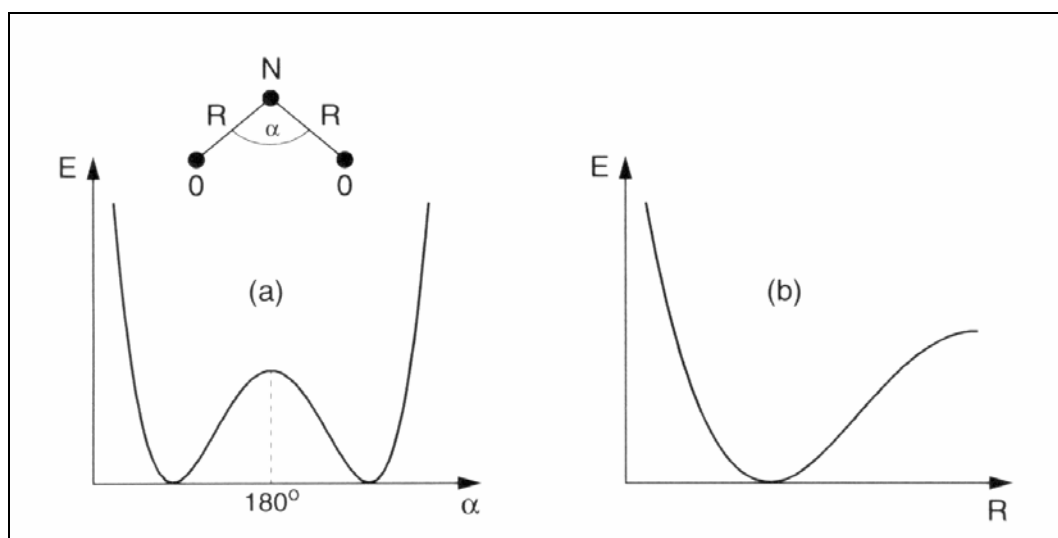


Abbildung 2-1: Zwei Schnitte durch die Potentialhyperfläche am Beispiel des NO₂ Moleküls (aus [Dem]).

Zu jedem elektronischen Zustand gehören zusätzlich noch eine Vielzahl von Schwingungszuständen, zu denen wiederum zahlreiche Rotationszustände gehören. Die mathematische Beschreibung der Schwingungs- und Rotationszustände erfolgt gemäß Gleichung (2-10). In Abbildung 2-2 sind schematisch die Potentialkurven für den elektrischen Grundzustand und einen elektrisch angeregten Zustand zusammen mit den

zugehörigen Schwingungs- und Rotationszuständen dargestellt. Moleküle können durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung von einem Zustand der Energie E_i in einen Zustand der Energie E_j übergehen. Dabei muss gelten, dass die eingestrahlte Energie gleich der Differenz der Energien der beiden betrachteten Zustände ist.

$$h\nu = E_j - E_i. \quad (2-15)$$

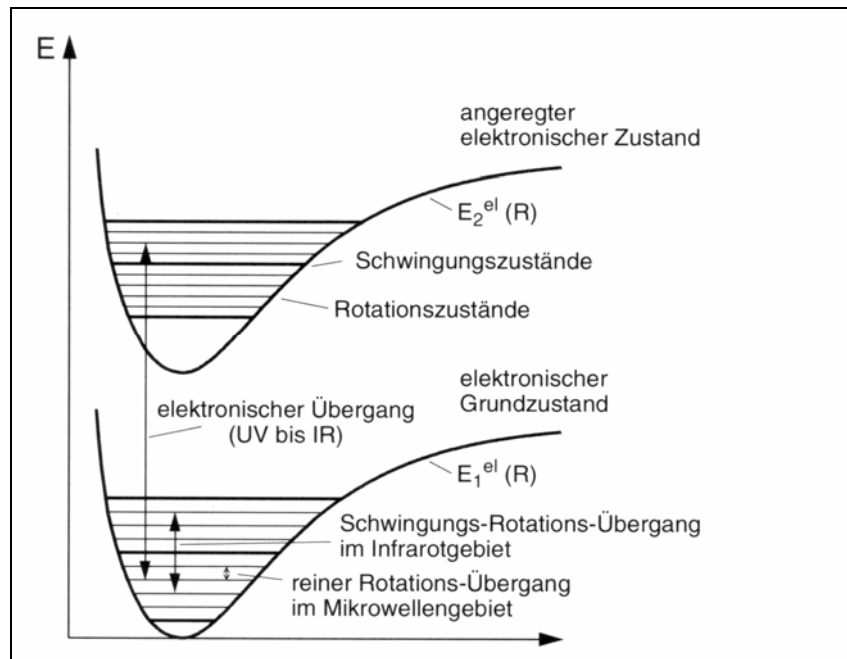


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung zweier elektronischer Potentiale mit ihren Schwingungs- und Rotationsniveaus (aus [Dem]).

2.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Franck-Condon-Prinzip

Nach Gleichung (2-15) sind eine Vielzahl von Übergängen möglich, solange die Energiedifferenz der beteiligten Zustände gleich der der eingestrahlichten Energie ist. In einem Spektrum tauchen jedoch nicht alle Übergänge mit derselben Intensität auf. Die Intensität, mit der eine Linie in einem Spektrum auftritt, ist im Wesentlichen durch die drei folgenden Faktoren bestimmt:

1. die Übergangswahrscheinlichkeit; Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einem Zustand in einen anderen.
2. die Besetzungsdichte; Anzahl der Moleküle, die sich am Anfang im Ausgangszustand befinden.
3. die Konzentration; verwendete Substanzmenge.

Im Folgenden soll nur auf die Übergangswahrscheinlichkeit eingegangen werden. Bei dieser kann man zwischen zwei Prozessen unterscheiden.

1. Übergänge innerhalb des gleichen elektronischen Zustandes.
2. Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen.

Da in dieser Arbeit nur Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen untersucht werden, wird hier im Weiteren auch nur auf diese eingegangen.

Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einem Zustand m in den Zustand k ist proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelementes

$$D_{mk} = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_k d\tau_{el} d\tau_K . \quad (2-16)$$

Dabei stellt $\hat{\mu}$ den Dipoloperator dar, der sich als Summe des Beitrages der Elektronen und der Kerne zum Dipolmoment schreiben lässt.

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_K . \quad (2-17)$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Gesamtwellenfunktion als Produkt aus elektronischer Wellenfunktion $\phi(r, R)$ und Kernwellenfunktion $\chi(R)$ schreiben.

$$\psi = \phi \cdot \chi . \quad (2-18)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich zeigen, dass die Übergangswahrscheinlichkeit sich aus drei Faktoren zusammensetzt (ausführliche Rechnung s. [Dem]):

1. dem mit den Schwingungswellenfunktionen gemittelten Absolutquadrat des elektronischen Dipolübergangsmomentes

$$\left| D_m^{el}(R_{\bar{v} \bar{v}}) \right|^2 , \quad (2-19)$$

2. dem Franck-Condon-Faktor

$$\left| \int \psi_{\bar{v}} \psi_{\bar{v}} dR \right|^2 \quad (2-20)$$

3. und dem Hönl-London-Faktor

$$\left| \sum_{M', M''} Y_{M'}^{J'} Y_{M''}^{J'} \sin \theta d\theta d\phi \right|^2 . \quad (2-21)$$

Das Produkt aus den ersten beiden Faktoren wird Bandenstärke genannt, da es die Übergangswahrscheinlichkeit der gesamten Schwingungsbande angibt.

Der dritte Faktor heißt Linienstärke. Er gibt die Intensität einer Rotationslinie innerhalb einer Bande an.

Die Bandenintensität von Schwingungsprogressionen, damit werden Übergänge mit Änderung der Schwingungsquantenzahl beschrieben, lassen sich anschaulich durch das **Franck-Condon-Prinzip** erklären. Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung besagt dieses Prinzip, dass *ein elektronischer Übergang so schnell von statten geht, dass ein schwingendes Molekül seinen Kernabstand während dieses Überganges nur unwesentlich ändert*.

Aus dem Franck-Condon-Prinzip folgt, dass der Übergang bei einem wohldefinierten Kernabstand erfolgt. Dieser Umkehrpunkt ergibt sich aus dem Schnittpunkt zwischen der Energiegeraden $E_p''(R)$ und dem Differenzpotential

$$U(R) = E_p''(R) + E(v') - E_p'(R). \quad (2-22)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

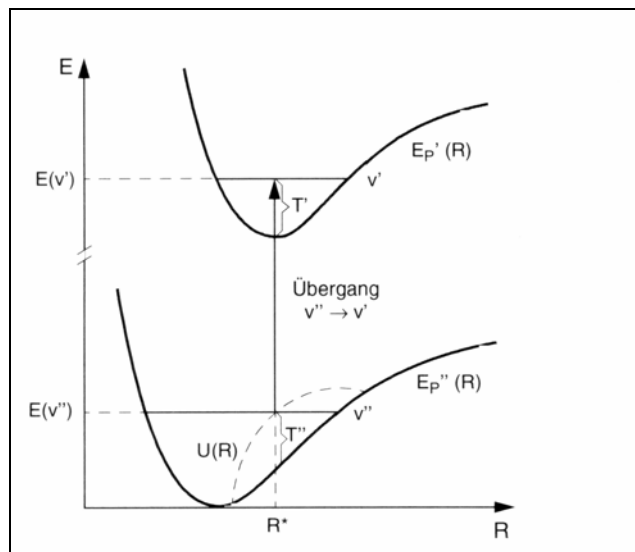


Abbildung 2-3: Klassischer Umkehrpunkt nach dem Franck-Condon-Prinzip (aus [Dem]).

Liegen die Minima der beiden beteiligten Übergänge beim gleichen Kernabstand und haben die Potentialkurven ähnliche Verläufe, so werden als Folge dieses Prinzips Übergänge bevorzugt, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl nicht ändert $\Delta v = 0$ (Abbildung 2-4 a).

Ändert sich die Lage des Minimums bei dem elektronischen Übergang stark, können Übergänge mit größerer Änderung der Schwingungsquantenzahl bevorzugt werden (Abbildung 2-4 b-d).

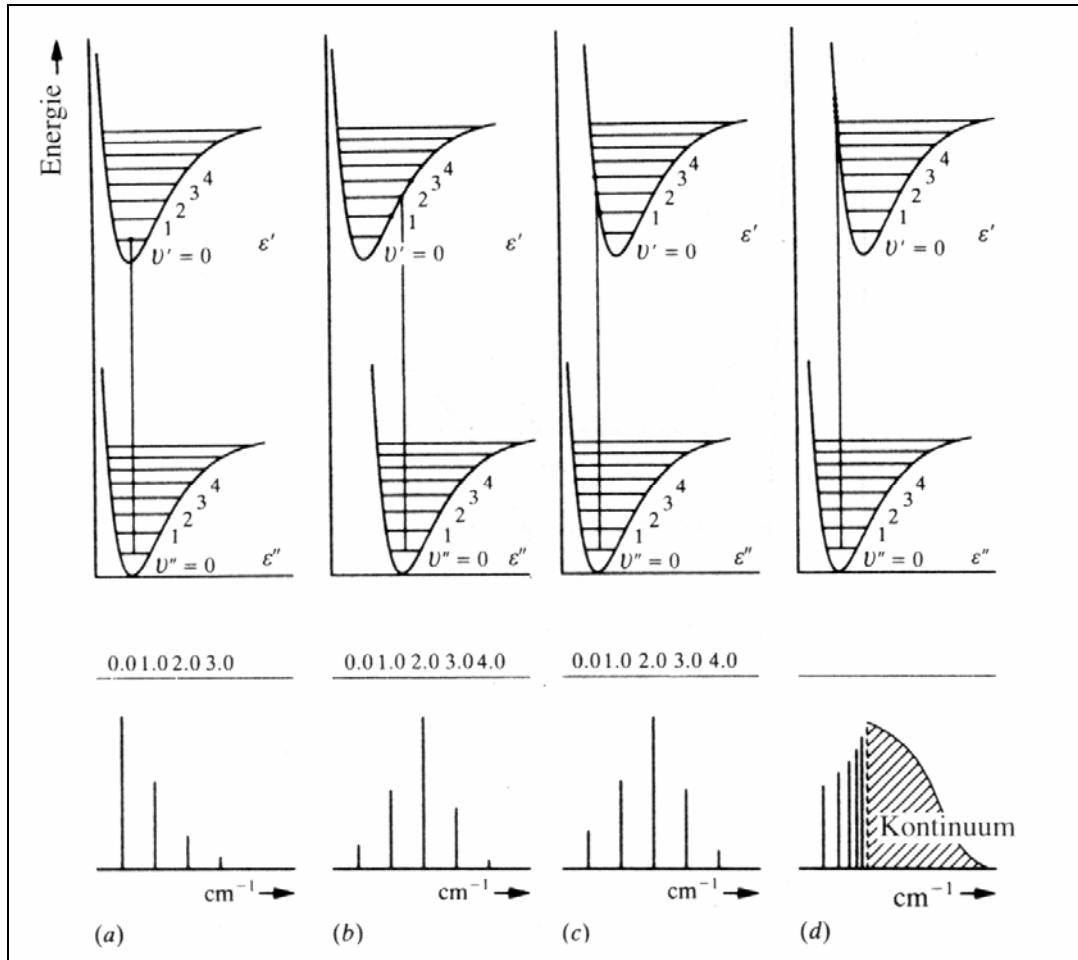


Abbildung 2-4: Verdeutlichung des Franck-Condon-Prinzips für a) gleiche Kernabstände, b) Kernabstand im oberen Zustand etwas kleiner als im unteren Zustand, c) Kernabstand im oberen Zustand etwas größer als im unteren Zustand und d) Kernabstand im oberen Zustand wesentlich größer als im unteren Zustand (aus [Ban])

Eine wichtige Erkenntnis aus dem Franck-Condon-Prinzip ist, dass das intensive Auftauchen von Progressionen in einem Spektrum als ein Anhaltspunkt für eine Geometrieänderung entlang der betrachteten Schwingung gesehen werden kann.

2.2.2 Potentialform und Schwingungsprogression

Die Abstände von Obertönen einer Schwingung werden maßgeblich durch die Form des Potentials bestimmt. Hier werden die drei gebräuchlichsten Potentialformen kurz dargestellt.

Harmonisches Potential

Die einfachste Potentialform ist dabei das *harmonische Potential*, welches eine Parabelform aufweist.

$$E_p(r) = \frac{1}{2} k_r r^2. \quad (2-23)$$

Die Konstante k_r beschreibt dabei die Größe der Rückstellkraft. Bei einem harmonischen Potential ergeben sich die möglichen Energiewerte zu:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (2-24)$$

Daraus folgt, dass die Energiewerte äquidistant liegen (Abbildung 2-5).

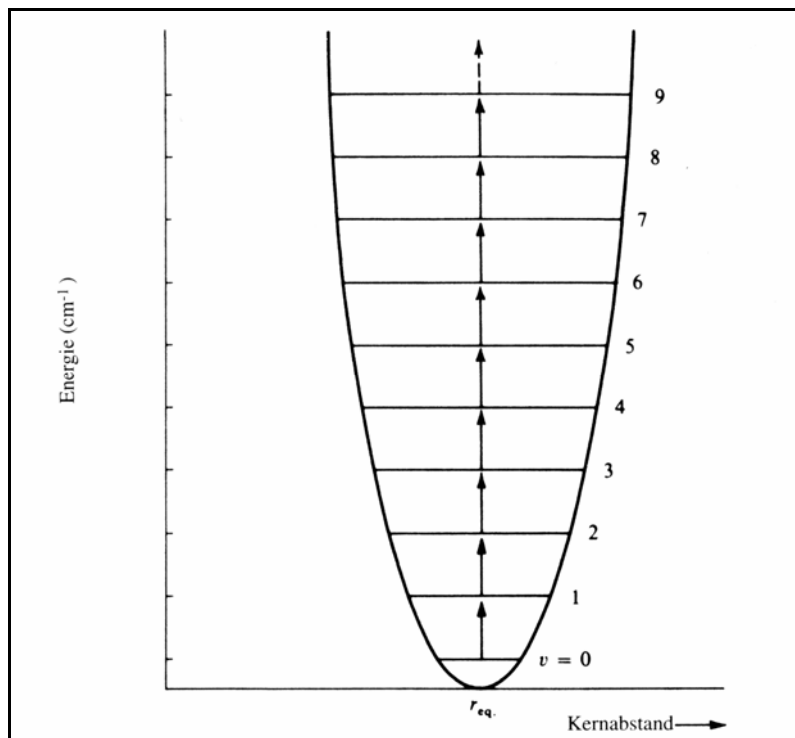


Abbildung 2-5: Lage der Schwingungsniveaus in einem harmonischen Potential (aus [Ban])

Morse Potential

Im realen Fall weichen die beobachteten Schwingungsfrequenzen für größere Schwingungsquantenzahlen deutlich von den durch ein harmonisches Potential beschriebenen Frequenzen ab. Die Abstände werden im Allgemeinen mit steigender Schwingungsquantenzahl kleiner. Grund dafür ist, dass das reale Potential mit wachsendem Kernabstand nicht gegen unendlich strebt, sondern gegen die Dissoziationsenergie des Moleküls geht. Eine brauchbare Näherung zur Beschreibung realer Potentiale wurde von Morse [Mor29] gegeben:

$$E_p(r) = E_D \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2. \quad (2-25)$$

Die möglichen Energiewerte eines Morsepotentials sind gegeben durch:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4 E_D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2-26)$$

Die Lage der Schwingungsniveaus in einem Morsepotential ist in Abbildung 2-6 verdeutlicht.

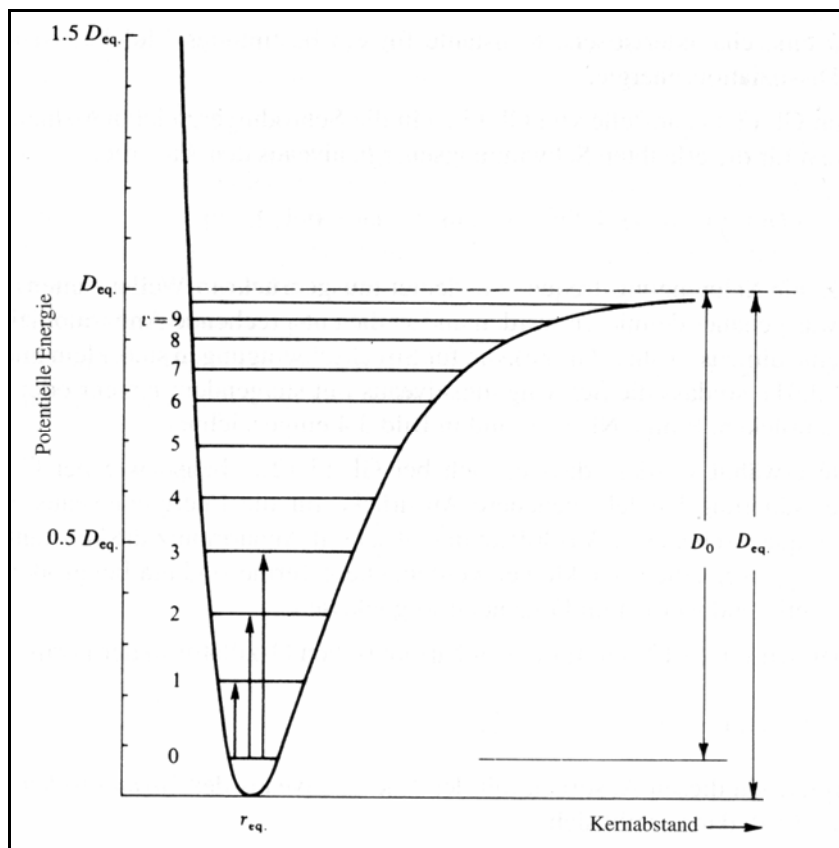


Abbildung 2-6: Lage der Schwingungsniveaus in einem Morsepotential (aus [Ban]).

Quartisches Potential

Neben den beiden erwähnten Potentialen gibt es auch Potentiale, die eine stärkere Anharmonizität besitzen. Solche Potentiale lassen sich durch die Funktion

$$E_p(r) = \frac{1}{2}k_r r^2 + ar^3 + \beta r^4 \quad (2-27)$$

beschreiben. Dabei ergeben sich die Energieeigenwerte in zweiter Näherung zu

$$E_v = h\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} \frac{\alpha^2}{h\omega_0} \left(\frac{h}{m\omega_0} \right)^3 \left(v^2 + v + \frac{11}{30} \right) + \frac{3\beta}{2} \left(\frac{h}{m\omega_0} \right)^2 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right] \quad (2-28)$$

Im Gegensatz zum Morsepotential können bei dieser Potentialform auch doppelte Minima auftreten. Des Weiteren sind die Abweichungen der Schwingungsfrequenzen vom harmonischen Fall meistens größer und können auch schon bei niedrigen Schwingungsquantenzahlen beobachtet werden.

Potentiale mit doppeltem Minimum haben eine große chemische Bedeutung, da sich chemische Eigenschaften wie z.B. Ratenkonstanten stark ändern können, wenn ein doppeltes Minimum vorliegt.

Die Untersuchung von Obertönen einer Schwingung kann also Aufschluss über die Potentialform geben.

- 1. Sind die Abstände für kleine Schwingungsquantenzahlen gleich, und treten Abweichungen erst bei größeren Schwingungsquantenzahlen auf, so liegt vermutlich ein Morsepotential vor.**
- 2. Treten schon bei kleinen Schwingungsquantenzahlen große Abweichungen auf, so kann dies auf ein Potential mit doppeltem Minimum hinweisen.**

Es ist jedoch zu beachten, dass nicht nur die Potentialform die Lage von Obertönen bedingt. Abweichungen können auch durch Kopplungen verursacht werden, zum Beispiel durch Fermi-Resonanzen.

2.3 Symmetrie und Auswahlregeln

Ob ein Übergang erlaubt ist, lässt sich schon an der Symmetrie der beteiligten Niveaus ablesen. Daher soll hier kurz die Einteilung der Moleküle in Punktgruppen besprochen werden. Die mathematische Beschreibung von Punktgruppen erfolgt über die Gruppentheorie [Wal].

2.3.1 Einteilung der Moleküle in Punktgruppen

Für die Einteilung der Moleküle in Punktgruppen wird der Begriff der Symmetrioperation benötigt. Die Definition des Begriffes stellt sich wie folgt dar:

Abbildungen, bei denen das starre Kerngerüst des Moleküls als Ganzes wieder in sich übergeht, heißen Symmetrioperationen an dem betreffenden Molekül.

Symmetrieelement	Beschreibung
Symmetrieachse C_n	Ein Molekül besitzt eine n-zählige Drehachse, wenn das Molekül nach einer Drehung um den Winkel $2\pi/n$ wieder in sich selbst übergeht. Bei der Existenz mehrerer Drehachsen wird diejenige mit der größten Zähligkeit in die vertikale y-Richtung gelegt.
Symmetrieebene σ	Bei der Spiegelung an einer Symmetrieebene geht das Molekül in sich selbst über. Unterschieden wird dabei zwischen vertikaler Ebene (σ_v) und horizontaler Ebene (σ_h). Liegt die Symmetrieachse höchster Zähligkeit in der Symmetrieebene, so handelt es sich um eine vertikale Ebene.
Drehspiegelsymmetrieachse S_n	Bei einer Drehspiegelachse geht das Molekül nach einer Drehung um den Winkel $2\pi/n$ gefolgt von einer Spiegelung wieder in sich selbst über.
Inversionszentrum I	Die Existenz eines Inversionszentrums setzt voraus, dass bei der Spiegelung an dem Inversionspunkt das Molekül in sich selbst übergeht.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Symmetrieelemente.

Für die Symmetrieelemente, darunter versteht man Symmetrie-Ebenen, -Achsen und -Punkte, wurden bestimmte Bezeichnungen eingeführt (Schönflies-Nomenklatur). In Tabelle 2.1 sind die Symmetrieelemente zusammen mit ihren Bezeichnungen aufgeführt.

Die Einteilung der Moleküle in Punktgruppen erfolgt über die Betrachtung der vorhandenen Symmetrieelemente.

Punktgruppe	Symmetrieelemente
C_n	1 C_n -Achse
C_{nv}	1 C_n -Achse + n Symmetrieebenen, die diese Achse enthalten
C_{nh}	1 C_n -Achse + 1 Symmetrieebenen senkrecht zu dieser Achse
D_n	1 C_n -Achse + n C_2 -Achsen senkrecht zur C_n -Achse
D_{nd}	Wie D_n , jedoch zusätzlich n Symmetrieebene, welche die C_n -Achse und je eine Winkelhalbierende zwischen den C_2 -Achsen enthalten
D_{nh}	Wie D_n + 1 Symmetrieebene senkrecht zur C_n -Achse
S_n	1 S_n -Achse
T_d	Alle Symmetrieelemente des regulären Tetraeders
O_h	Alle Symmetrieelemente des Oktaeders
I_h	Alle Symmetrieelemente des Ikosaeders

Tabelle 2.2: Übersicht über die Punktgruppen.

Die niedrigste Punktgruppe stellt dabei die Punktgruppe C_1 dar, die kein echtes Symmetrieelement enthält. Für ebene Moleküle ist die niedrigste Punktgruppe die Punktgruppe $C_s=C_{1v}=C_{1h}$.

Das ebene Molekül Pyridin gehört in seinem Grundzustand zur Punktgruppe C_{2v} . In Abbildung 2-7 ist die 2-zählige Drehachse eingezeichnet. Eine Spiegelebene liegt in der Molekülebene, die zweite steht dazu senkrecht und enthält die Drehachse.

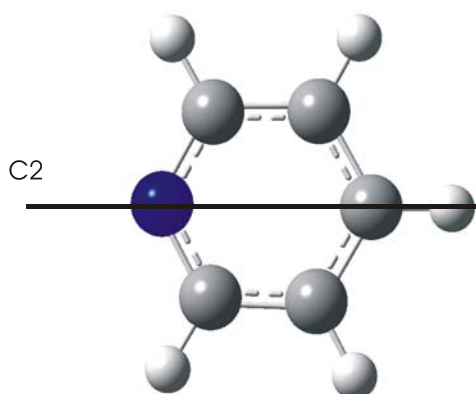


Abbildung 2-7: Pyridin mit seiner 2-zähligen Drehachse.

Elektronische Zustände sowie Normalschwingungen lassen sich nach ihrem Verhalten unter den Symmetrioperationen in ***Symmetrierassen*** einteilen. Für die elektronischen Zustände verwendet man im Allgemeinen große Buchstaben, während man Schwingungen mit kleinen Buchstaben kennzeichnet.

Als erstes wird die Dimension der Rasse festgelegt. Dabei wird an dieser Stelle auf eine streng mathematische Definition des Begriffes der Dimension verzichtet. Quantenchemisch lässt sich jedoch sagen, dass die Rassen **A** und **B** (eine Dimension) nicht entartete Zustände bezeichnen, während zweifach bzw. dreifach entartete Zustände mit **E** (zwei Dimensionen) bzw. **T** (drei Dimensionen) bezeichnet werden. Eine Zusammenfassung der Rassen ist in Tabelle 2.3 gegeben.

Dimension	1	2	3	4	5
Hauptsymbol	A (symmetrisch gegen C_n)	E	T	G	H
	B (antisymmetrisch gegen C_n)				
Indizierung	Verhalten zur Symmetrioperation				
Symmetrioperation	Symmetrisch	Antisymmetrisch			
σ_v oder $C_2 (\perp C_n)$	1	2			
I	g	u			
σ_v	'	''			

Tabelle 2.3: Kennzeichnung der Symmetrierassen.

Die Produktregel für die nicht entarteten Rassen entspricht dem mathematischen XOR.

$$0 \text{ XOR } 0 = 0, \quad (2-29)$$

$$0 \text{ XOR } 1 = 1, \quad (2-30)$$

$$1 \text{ XOR } 0 = 1, \quad (2-31)$$

$$1 \text{ XOR } 1 = 0. \quad (2-32)$$

Symmetrischem Verhalten wird dabei der Wert 0 zugeordnet und unsymmetrischen Verhalten der Wert 1.

2.3.2 Elektronische Übergänge

Betrachtet man einen rein elektronischen Übergang, so ist die Intensität proportional zum Quadrat des elektrischen Übergangsmomentes

$$D_{el} = \int \psi_{el}'^* \cdot \widehat{\mu}_{el} \psi_{el}'' d\tau_{el}. \quad (2-33)$$

Für einen erlaubten Übergang darf das Integral also nicht verschwinden. Dies ist dann der Fall, wenn der Integrant totalsymmetrisch ist. Es muss also gelten

$$\Gamma(\psi_{el}') \times \Gamma(\widehat{\mu}_{el}) \times \Gamma(\psi_{el}'') \supset A, \quad (2-34)$$

d.h. das direkte Produkt der Rassen der einzelnen Komponenten des Übergangsmomentes mit den Rassen der Wellenfunktionen, muss die totalsymmetrische Darstellung A der betreffenden Punktgruppe enthalten. Diese Aussage ist gleichbedeutend damit, dass das direkte Produkt der Rassen der Wellenfunktionen gleich der Rasse einer der Translationsvektoren ist

$$\Gamma(\psi_{el}') \times \Gamma(\psi_{el}'') \in \Gamma(T_x), \Gamma(T_y) \text{ oder } \Gamma(T_z). \quad (2-35)$$

Ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht, kann also schon an der Symmetrie abgelesen werden. Hieraus ist jedoch die Stärke des Übergangs nicht ablesbar. Diese erhält man nur, indem man das Integral explizit löst.

2.4 Störungen

Experimentell hat sich gezeigt, dass in Spektren mehr Übergänge auftreten, als nach den vorangegangenen Überlegungen zu erwarten wären. Des Weiteren treten auch Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Lebensdauern auf. Kürzere Lebensdauern sind darauf zurückzuführen, dass zusätzlich zu dem strahlenden Zerfall angeregter Zustände noch andere Deaktivierungsmechanismen existieren, die so genannten „strahlungslosen Übergänge“. Sind die Lebensdauern länger, so müssen Mechanismen existieren, die den strahlenden Zerfall hemmen.

Diese Abweichungen nennt man Störungen und sind auf Kopplungen zwischen dem angeregten Zustand und einem oder mehr anderer Zustände zurückzuführen.

2.4.1 Herzberg-Teller-Kopplung

Während eines elektronischen Übergangs wird in der Condon-Näherung davon ausgegangen, dass sich die Kernkoordinaten nicht ändern. Das elektrische Dipolmatrixelement (2-33) hängt im Allgemeinen aber von der Kernkonfiguration ab. Entwickelt man das elektrische Dipolmoment in einer Taylorreihe um die Gleichgewichtskonfiguration q_e und setzt die Entwicklung in das Dipolübergangsmoment (2-16) ein, so erhält man

$$D_{ev} = D_{el}(q_e) \int \psi_{vib}^* \psi_{vib}'' d\tau_K + \sum_k \left(\frac{\partial D_{el}}{\partial Q_k} \right) \int \psi_{vib}^* Q_k \psi_{vib}'' d\tau_K + \dots \quad (2-36)$$

Für ein elektronisch verbotenen Übergang ist $D_{el}(q_e) = 0$. Also kann nur der zweite Summand für eine Übergangswahrscheinlichkeit verantwortlich sein. Der Übergang wird dann möglich durch eine Abhängigkeit des elektronischen Übergangsdipolmoments von den Kernkoordinaten. Dies stellt eine Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung dar, da die Wellenfunktion nicht mehr als Produkt aus elektrischer und Kernwellenfunktion beschrieben werden kann. Der Übergang wird möglich durch eine Kopplung zwischen elektronischen Zuständen und Schwingungszuständen gleicher Symmetrie (Herzberg-Teller-Kopplung [Her33]). Solche Zustände, die eine Mischung aus elektronischem und Schwingungsanteil darstellen, nennt man vibronische Zustände $|\psi_{ev}\rangle$. Unabhängig von der Gültigkeit der

Born-Oppenheimer-Näherung können ihre Symmetriespezies immer noch als Produkt geschrieben werden.

Ein vibronischer Übergang ist erlaubt, wenn gilt:

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(\psi'_{el}) \times \Gamma(\psi''_{el}) \times \Gamma(\psi'_{vib}) \times \Gamma(\psi''_{vib}) \in \Gamma(T_x), \Gamma(T_y) \text{ oder } \Gamma(T_z). \quad (2-37)$$

Das Prinzip der Kopplung soll einmal am Beispiel des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges von Benzol veranschaulicht werden. Benzol gehört zur Punktgruppe D_{6h} . Die Translationsvektoren gehören somit zu folgenden Symmetrietypen

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{1u} \\ E_{1u} \\ A_{2u} \end{pmatrix}.$$

Der elektronische Grundzustand besitzt die Symmetrie A_{1g} und der erste angeregte Zustand die Symmetrie B_{2u} , somit ergibt sich aus

$$\Gamma(\psi'_{el}) \times \Gamma(\psi''_{el}) = A_{1g} \times B_{2u} = B_{2u} \notin \Gamma(T_x), \Gamma(T_y) \text{ oder } \Gamma(T_z), \quad (2-38)$$

dass dieser Übergang dipolverboten ist. Bei gleichzeitiger Anregung der 6^1 -Schwingung mit e_{2g} Symmetrie ergibt sich nach

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = A_{1g} \times a_{1g} \times B_{2u} \times e_{2g} = E_{1u} = \Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \quad (2-39)$$

dass dieser Übergang durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubt ist.

2.4.2 Schwingungskopplung (vibronische Kopplung)

Bei der Herzberg-Teller-Kopplung handelt es sich streng genommen um eine vibronische Kopplung, jedoch spricht man erst von Schwingungskopplung, wenn der angeregte elektronische Zustand mit einem oder mehreren anderen elektronischen Zuständen koppelt. Die Schwingungskopplung ist auf den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung zurückzuführen. Sind die Nichtdiagonalterme c_{nm} in Gleichung (2-7) nicht mehr zu vernachlässigen, so bricht die adiabatische Näherung zusammen. Dieser Zusammenbruch bedeutet, dass durch die Kernbewegung verschiedene elektronische Zustände gemischt werden. Schreibt man Gleichung (2-4) in der Form

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda W, \quad (2-40)$$

dann beschreibt $\lambda < 1$ die Größe der Störung, die von dem Verhältnis m/M abhängt. Setzt man in der Entwicklung (2-5) für die Kernwellenfunktion eine Entwicklung nach λ ein, so ergibt sich nach einigen Umformungen für die Energieeigenwerte

$$E_n = E_n^0 + W_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} + O(\lambda^3), \quad (2-41)$$

wobei die W_{nk} gegeben sind durch

$$W_{nk} = \int \phi_n^{el0} \widehat{T}_K \phi_k^{el0} dr. \quad (2-42)$$

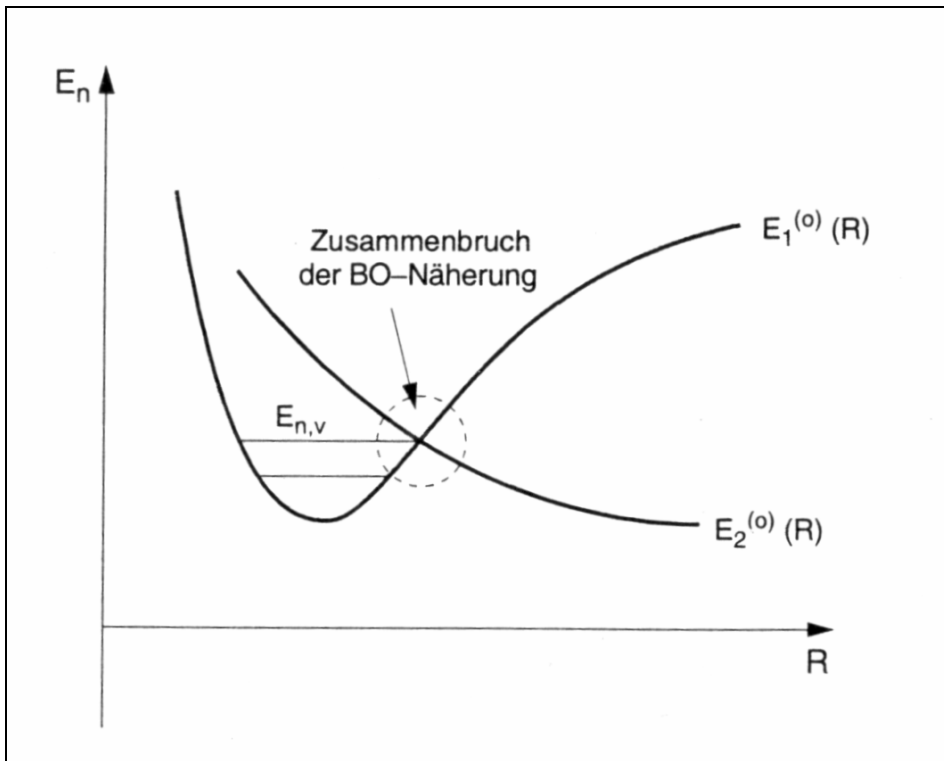


Abbildung 2-8: Beispiel für den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung (aus [Dem03]).

Für den dritten Term in Gleichung (2-41), der die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen $\langle \phi_n^{el} |$ und $\langle \phi_k^{el} |$ darstellt, erhält man nur dann kleine Terme, wenn der Energieabstand der beiden Zustände groß ist gegen das Matrixelement W_{nk} . Dieses Matrixelement gibt die Stärke der Kopplung an, also wie groß die

Wahrscheinlichkeit ist, dass aufgrund der Kernbewegung die Elektronenhülle vom Zustand $\langle \phi_n^{el} |$ in den Zustand $\langle \phi_k^{el} |$ übergeht.

Wird $E_n^0 - E_k^0$ klein, so bricht die adiabatische Näherung zusammen. Dies ist zum Beispiel bei konischen Durchschneidungen (Abbildung 2-8) der Fall.

2.4.3 Fermi-Resonanz

Die Fermi-Resonanz zählt zu den anharmonischen Kopplungen. Das Potential

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k_i q_i^2 \quad (2-43)$$

wird in der Normalkoordinatenanalyse in eine Reihe um die Gleichgewichtslage $q=0$ entwickelt:

$$V(q) = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (2-44)$$

Der erste Term, der nicht von der Auslenkungsordinate abhängt, kann auf einen beliebigen Wert gesetzt werden. Im Allgemeinen setzt man ihn für den Grundzustand auf Null. Der zweite Term verschwindet, da es sich um den Gleichgewichtszustand handelt. In der harmonischen Näherung werden höhere als quadratische Terme weggelassen. Die Normalschwingungen sind voneinander unabhängig.

Das Vernachlässigen der höheren Terme in der Entwicklung (2-44) führt dazu, dass anharmonische Kopplungen nicht berücksichtigt werden. Diese können auftreten, wenn zwei Schwingungsfrequenzen dicht beieinander liegen.

Man kann den Hamiltonoperator der Schwingung in einen harmonischen Operator \widehat{H}_0 und einen Störoperator \widehat{W} , der die anharmonische Korrektur enthält, aufteilen.

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{W} \quad (2-45)$$

Für zwei dicht beieinander liegende Zustände χ_i und χ_k ergibt sich eine Energieverschiebung

$$\Delta E = \frac{\int (\chi_i^* \widehat{W} \chi_k)^2 d\tau}{E_i^0 - E_k^0}, \quad (2-46)$$

die zu den Energien $E_i = E_i^0 + \Delta E$ und $E_k = E_k^0 - \Delta E$ führt.

Es können nur Schwingungen miteinander koppeln, die die gleiche Symmetrie haben, da ansonsten das Integral null wird. Unter der Fermi-Resonanz versteht man das Koppeln eines Grundtones an einen oder mehrer Obertöne.

2.4.4 Renner-Teller- und Jahn-Teller-Effekt

Diese beiden Effekte werden hier nur qualitativ einmal kurz vorgestellt. Für eine eingehendere Betrachtung sei auf [Dem] verwiesen.

Die **Renner-Teller-Effekt** kann bei linearen Molekülen auftreten. Ist ein elektronischer Zustand in linearer Geometrie entartet, so kann er bei einer Biegeschwingung in zwei Potentialkurven aufspalten. Daraus resultiert, dass jedes Schwingungsniveau in mehrere Unterniveaus aufspaltet.

Der **Jahn-Teller-Effekt** in nicht linearen Molekülen ist das Analogon zur Renner-Teller-Kopplung in linearen Molekülen. Bei nicht linearen Molekülen führt eine Schwingung, die die Symmetrie erniedrigt dazu, dass elektronisch entartete Zustände von der Rasse E oder T aufspalten.

2.4.5 Strahlungslose Prozesse

Neben der Möglichkeit der Deaktivierung von angeregten Zuständen durch Emission von Photonen gibt es auch verschiedene nicht strahlende Prozesse. Dazu gehört der Energietransfer in elektronisch tiefer liegende Niveaus, wobei jedoch die Gesamtenergie der des ursprünglich angeregten Zustandes entsprechen muss.

Die Wahrscheinlichkeit des Überganges wird dabei durch die Stärke der Kopplung zwischen beiden Zuständen bestimmt.

Strahlungslose Übergänge zwischen unterschiedlichen Singulett-Zuständen bezeichnet man englischsprachig als „internal conversion“ (IC).

Finden Strahlungslose Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen statt, so bezeichnet man diese als „inter system crossing“ (ISC).

Kapitel 3 Photoionisationsspektroskopie

In diesem Kapitel werden einige spektroskopische Verfahren zur Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen und dem ionischen Grundzustand gegeben. Für die Untersuchung des neutralen Grundzustandes sind die gängigsten Verfahren die Raman- und die IR-Spektroskopie [Col], [Her]. Auf diese Verfahren wird hier aber nicht weiter eingegangen, da im Zuge dieser Arbeit nur angeregte und ionische Zustände untersucht wurden.

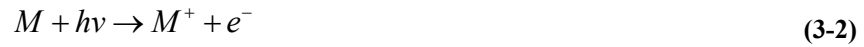
3.1 Grundlagen

1887/88 entdeckten Herz [Her87] und Hallwachs [Hal88] den so genannten „äußeren Photoeffekt“, bei dem aus der Oberfläche eines elektrischen Leiters aufgrund von Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung Elektronen herausgelöst werden. Es zeigte sich, dass die Energie des herausgelösten Elektrons dabei nur von der Frequenz der eingestrahlten Welle und nicht von ihrer Intensität abhängt. Albert Einstein [Ein05] stellte 1905 bei dem Versuch, diesen Effekt zu erklären, die Theorie auf, dass die Energie des Lichtes nicht kontinuierlich über den durchstrahlten Raum sei, sondern aus einer endlichen Anzahl von Energiequanten der gleichen Energie $h\nu$ besteht. Damit war der Welle-Teilchen-Dualismus geboren. Jetzt konnte Einstein den äußeren Photoeffekt erklären. Die maximale kinetische Energie der herausgelösten Elektronen folgte der Einsteingleichung:

$$E_{kin} = h\nu - W_0. \quad (3-1)$$

Dabei ist W_0 die materialabhängige Austrittsarbeit, die zum Verlassen der Oberfläche nötig ist. Nur die Anzahl der herausgelösten Elektronen und nicht ihre Energie ist damit proportional zur Intensität des eingestrahlten Lichtes. Unter der Photoionisation oder auch atomarer und molekularer Photoeffekt versteht man die Übertragung der Theorie auf Atome und Moleküle. Dabei wird aus einem neutralen Molekül durch

Wechselwirkung mit Licht ein Elektron herausgelöst und es entsteht gleichzeitig ein positiv geladenes Ion.



Dies geschieht natürlich nur, wenn die eingestrahlte Energie größer als die Ionisationsgrenze des Moleküls ist. Oberhalb der Ionisationsgrenze des Moleküls existieren eine Menge von ionischen Zuständen. Je nachdem, ob man nun das herausgelöste Elektron oder Ion analysiert, unterscheidet man zwischen Photoelektronenspektroskopie und Photoionenenspektroskopie.

3.2 Photoionisationsmethoden

Bevor die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren vorgestellt werden, soll hier ein kurzer Überblick über die Photoionisationsverfahren gegeben werden. Zum Einem ist es möglich, zur Ionisation der Moleküle eine Lichtquelle fester Frequenz zu verwenden, dies ist im Normalfall eine Heliumlampe mit ihrer 21.6 eV Linie. Zum Anderen ist es möglich, eine durchstimbare Lichtquelle, üblicherweise ein Laser, zu verwenden. Die Ionisationsarten lassen sich des Weiteren in Einphotonen- und Mehrphotonenprozesse unterteilen. Bei den Mehrphotonenprozessen kann man noch zwischen nicht resonanten und resonanten Mehrphotonenprozessen unterscheiden. Nicht resonante Mehrphotonenionisation bezeichnet man üblicherweise als MPI (Multi Photon Ionization) und resonante Mehrphotonenionisation als REMPI (Resonance Enhanced Multi Photon Ionization). Die Ionisationsdynamik ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

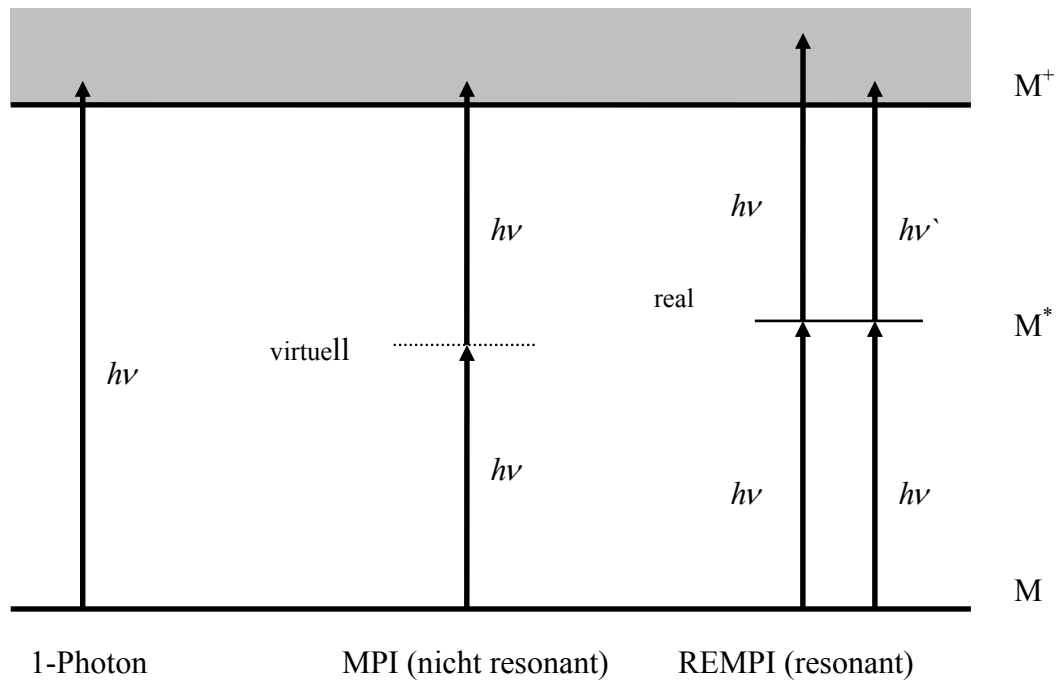


Abbildung 3-1: Verdeutlichung der unterschiedlichen Photoionisationsmethoden.

Für die durchstimmbare Einphotonenionisation benötigt man ein Lasersystem zur Erzeugung von Vakuum-Ultravioletter-Strahlung. Eine Möglichkeit zur VUV-Erzeugung stellt die so genannte Vier-Wellen-Mischtechnik in Edelgasen dar. Das genaue Prinzip der VUV-Erzeugung soll hier nicht dargestellt werden. Daher wird hier nur auf die folgende Literaturstellen verwiesen [Hil83],[Mar90],[Hil82], [Cho06].

3.3 Spektroskopieverfahren

Nachdem im vorigen Kapitel die verschiedenen Ionisationsmethoden vorgestellt wurden, soll nun ein kurzer Überblick über die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren gegeben werden. Dabei handelt es sich nur um einen Auszug. Es gibt natürlich noch weitere, auf die an dieser Stelle aber nicht eingegangen wird.

3.3.1 REMPI (Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization-Spectroscopy)

Die REMPI-Spektroskopie beruht auf dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren der REMPI. Dieses Verfahren wird zur Untersuchung elektronisch angeregter Zustände benutzt. Die Ionisation erfolgt dabei mittels eines durchstimmbaren Lasers. Üblicherweise handelt es sich dabei um einen zwei Photonenprozess. Das erste Photon regt das Molekül an, welches durch das zweite Photon ionisiert wird. Die bei der Ionisation entstehenden Ionen und Elektronen können dann detektiert werden. Stimmt die Energie des ersten Photons nicht mit einem Zustand des Moleküls überein, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den ionischen Zustand sehr gering. Wenn die Energie des ersten Photons jedoch mit einem Zustand des Moleküls übereinstimmt, so steigt die Übergangswahrscheinlichkeit sprunghaft. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass der Übergang aus dem Grundzustand in diesen angeregten Zustand erlaubt ist.

Bei den im Folgenden vorgestellten Verfahren handelt es sich um Verfahren zur Untersuchung des ionischen Zustandes.

3.3.2 PIE (Photo-ionization efficiency spectroscopy)

Die PIE-Spektroskopie wurde 1954 von H. Watanabe [Wat54] eingeführt. Dabei wird zur Ionisation der Moleküle eine durchstimbare Lichtquelle verwendet. Detektiert wird der entstehende Ionenstrom in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge des Lichtes. Das Ion-Elektronen-Paar wird nicht nur beim Erreichen eines ionischen Zustandes emittiert, sondern auch bei Energien oberhalb dieses. Erhöht man die Energie des eingestrahnten Lichtes bis zu einem über dem ersten liegenden ionischen Zustand, so nimmt die Stärke des Ionenstromes zu. Dies liegt daran, dass jeder vorhandene ionische Zustand die Wahrscheinlichkeit Ionen zu erzeugen, erhöht. Man erhält beim durchscannen der Wellenlänge also ein Stufenspektrum, wobei jede Stufe einen

ionischen Zustand repräsentiert. Die Stufen werden mit zunehmender Energie jedoch immer kleiner, wobei das Spektrum zusätzlich von Autoionisationsresonanzen überlagert sein kann. Die Auflösung der PIE-Spektroskopie beträgt üblicherweise 25 cm^{-1} . Ein Beispiel eines PIE Spektrums ist in Abbildung 3-2 b gezeigt.

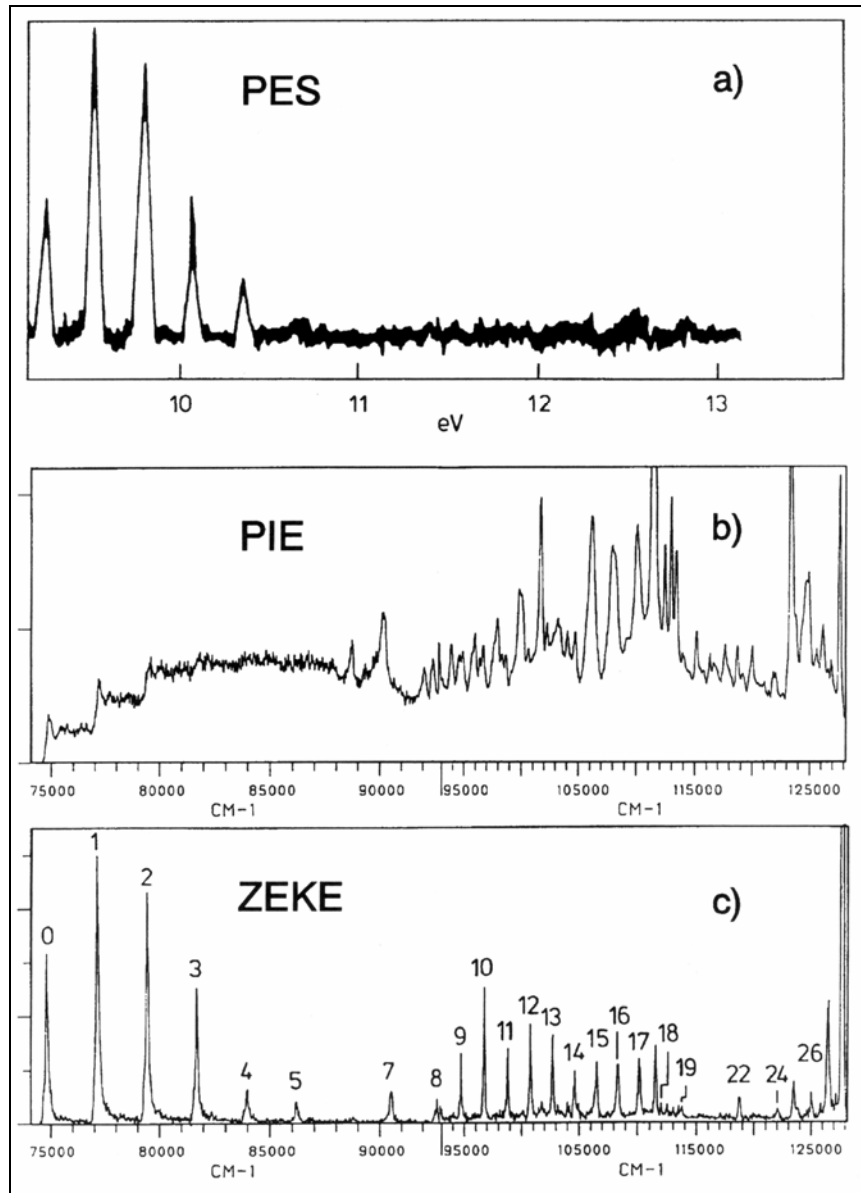


Abbildung 3-2: Spektrum von NO wie es a) mittels PES, b) mittels PIE und c) mittels ZEKE erhalten worden ist aus [SCH]

3.3.3 PES (Photo Electron Spectroscopy)

Bei der Photo-Elektronen-Spektroskopie verwendet man anstelle einer durchstimmbaren Lichtquelle monochromatisches Licht, im Allgemeinen die 21.6 eV Linie einer Heliumlampe. Diese Energie liegt im Normalfall weit oberhalb der Ionisationsenergie des zu untersuchenden Moleküls. Bei der Wechselwirkung von Strahlung so hoher Energie mit dem zu untersuchenden Molekül verteilt sich die Überschußenergie als kinetische Energie E_{kin} auf das Elektron und als Anregungsenergie E_{ij} auf das Ion (Rotation, Vibration). Setzt man in Gleichung (3-2) anstelle der Austrittsarbeit die Anregungsenergie E_{ij} , die Energiedifferenz zwischen neutralem Anfangszustand i und ionischen Endzustand j ein, so erhält man folgende Gleichung:

$$E_{kin} = h\nu - E_{ij} . \quad (3.3)$$

Wird dabei nur ein Elektron emittiert und behalten alle anderen Elektronen ihren Zustand bei, so entspricht die Energie E_{ij} dem negativen Energieeigenwert des Orbitals aus dem das Elektron stammt. Dieser Zusammenhang ist schon seit 1934 als „**Koopmans Theorem**“ [Koo34] bekannt. Jedoch bricht für die Ionisation von Molekülen mit offenen Schalen und für solche, bei denen sich die Reihenfolge der Molekülorbitale während der Ionisation ändert, diese Regel zusammen. Da man die Energie $h\nu$ der Photonen sehr genau kennt, wird die Auflösung durch die Genauigkeit der Messung der Energie der Elektronen bestimmt. Diese Bestimmung kann mittels Elektronenmonochromatoren oder über die Flugzeit der Elektronen, die sie für das Zurücklegen einer gewissen Driftstrecke benötigen, bestimmt werden. Die Auflösung beträgt üblicherweise für das erste Verfahren 10-400 cm^{-1} und ca. 80 cm^{-1} für das zweite Verfahren. Ein Spektrum von NO ist in Abbildung 3-2 a gezeigt.

3.3.4 TPES (Threshold-Photo-Electron-Spectroscopy)

Da es wesentlich einfacher ist, die Frequenz des Lichtes als die Elektronenenergie zu bestimmen, wurde dazu übergegangen, die Lichtquelle durchzustimmen und nur Elektronen ohne kinetische Energie zu detektieren. Solche Schwellenelektronen [Pea69] entstehen wenn die eingestrahlte Energie gerade mit der Energie eines Zustandes des Ions übereinstimmt. Nachgewiesen werden diese Elektronen mit Hilfe der Raumwinkeldiskriminierung. Die Ionisation findet dabei in einem kleinen statischen

elektrischen Feld statt. Dieses Feld beschleunigt die Elektronen durch eine Lochblende in ein Flugzeitmassenspektrometer. Da Elektronen mit kinetischer Energie auch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Abzugsrichtung aufweisen, gelangen die meisten dieser Elektronen nicht durch die Blende.

Davon jedoch ausgenommen sind Elektronen, die nur eine Geschwindigkeitskomponente parallel zur Abzugsrichtung besitzen. Des Weiteren wird die Flugbahn durch Störfelder beeinflusst, so dass sich die Auflösung gegenüber der PES nicht wesentlich verbessern ließ.

3.3.5 ZEKE-Spektroskopie

Im Gegensatz zur TPES erfolgt bei der ZEKE (ZEro-Kinetik-Energy) Spektroskopie die Anregung im feldfreien Raum. Der Abzugspuls wird erst einige μs später angestellt [Det84]. Innerhalb dieser Wartezeit entfernen sich die Elektronen mit kinetischer Energie vom Anregungsort, während die Elektronen ohne kinetische Energie am Entstehungsort verweilen. Dadurch wird die Raumwinkeldiskriminierung wesentlich effektiver. Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Abzugsrichtung stoßen gegen die Blende. Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Abzugspulses entfernen sich während der Wartezeit vom Anregungsort. Dies ist schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt.

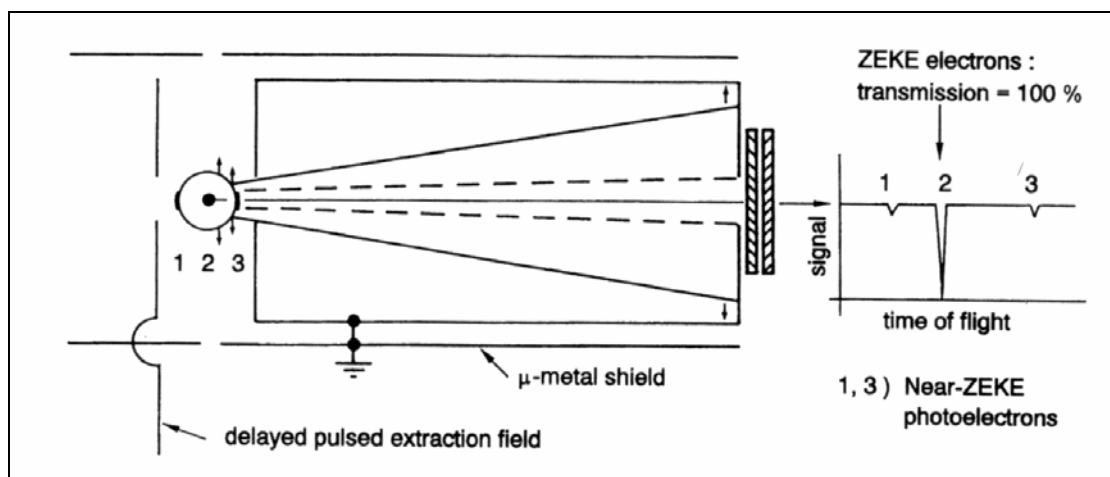


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Prinzips der ZEKE-Spektroskopie (aus [Sch]).

Die Elektronen mit initialer kinetischer Energie befinden sich zur Zeit des Anlegens des Abzugspulses an den Positionen 1 und 3, während die Elektronen ohne kinetische Energie an der Position 2 verharren. Beim Einschalten des Abzugspulses werden die

Elektronen bei Position 1 stärker beschleunigt als die bei Position 2, die wiederum stärker beschleunigt werden als die bei Position 3. Stellt man das Signal auf einem Oszilloskop dar, so erhält man drei Peaks (Abbildung 3-3 rechts). Mit diesem Verfahren ließ sich auf Anhieb ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Stickoxidions aufnehmen [Det84]. Bei der Bestimmung der Ionisationsenergie von NO, die in früheren Arbeiten sehr genau bestimmt worden war, ergab sich eine Abweichung von 2.7 cm^{-1} . Diese Abweichung scheint sehr gering zu sein, sie lag jedoch außerhalb der Fehlergrenzen. Das Auftreten der Diskrepanz wurde 1988 gelöst [Rei88]. Durch Störfelder hatten sich auch die Elektronen ohne kinetische Energie vom Anregungsort entfernt. Anstelle dieser Elektronen wurden Elektronen, die aus hochangeregten Rydbergzuständen knapp unterhalb der Ionisationsgrenze stammten, nachgewiesen. Diese Rydbergzustände wurden erst durch Anlegen des Abzugspulses ionisiert. Unterhalb jedes vibronischen Zustandes existiert ein ca. 8 cm^{-1} breites Band, das langlebige Rydbergzustände enthält. Diese Zustände werden auch „ZEKE states“ genannt (s. Abbildung 3-4).

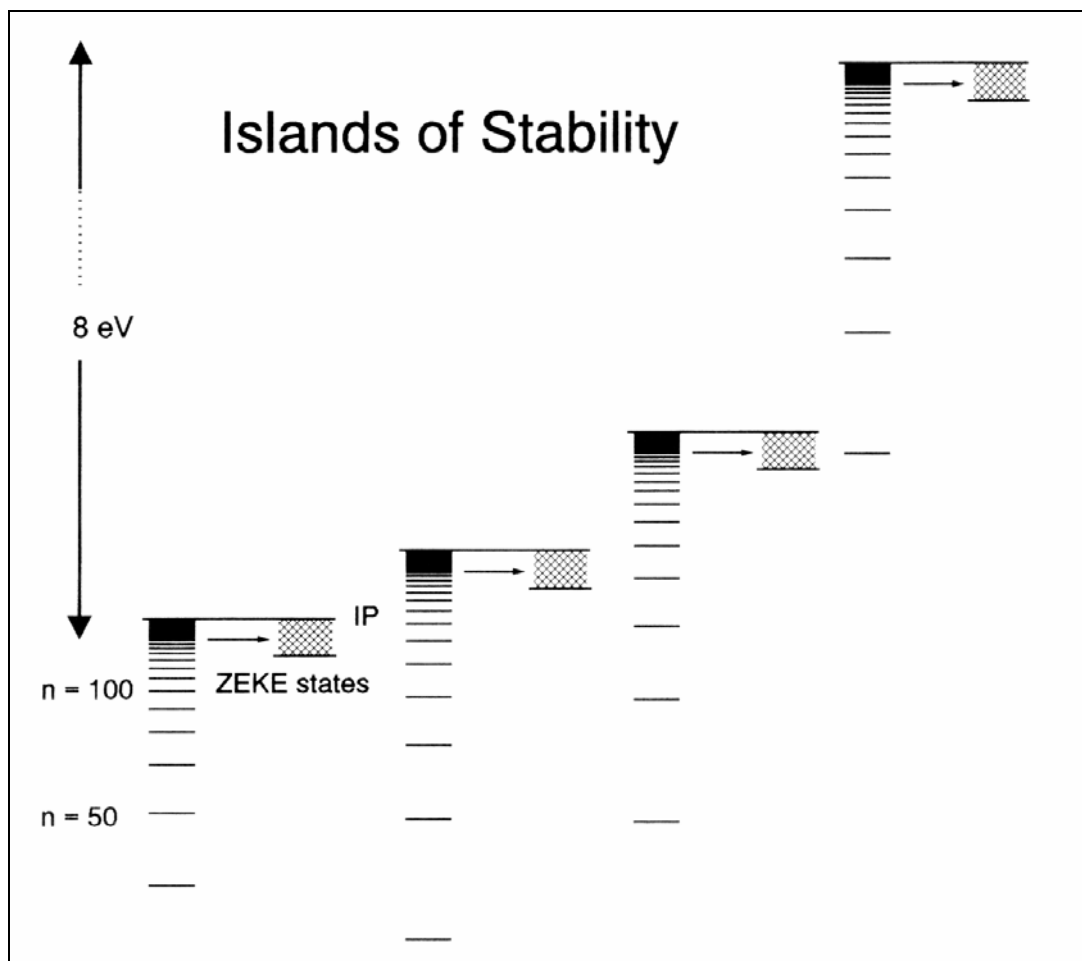


Abbildung 3-4: Darstellung des ZEKE Bandes (schraffierter Bereich) unterhalb jedes ionischen Zustandes. (aus [Sch]).

In einer konventionellen ZEKE Anordnung lässt sich eine Auflösung von ca. 0.2 cm^{-1} erreichen. Durch den zusätzlichen Einsatz von „slicing Techniken“ lässt sich die Auflösung bis auf 0.006 cm^{-1} verbessern [Hol01].

Kapitel 4 MATI-Spektroskopie

In diesem Kapitel wird das Prinzip der MATI-Spektroskopie vorgestellt. Dazu wird auch auf die Eigenschaften von hochliegenden Rydbergzuständen, die eine entscheidende Bedeutung für die MATI- und die ZEKE Spektroskopie haben, eingegangen..

4.1 Prinzip der MATI-Spektroskopie

Grundsätzlich unterliegt die MATI-Spektroskopie dem gleichen Prinzip wie die ZEKE-Spektroskopie.

Der Versuchsaufbau entspricht üblicherweise einem gewöhnlichen Reflectron-Time-Of-Flight-Massspectrometer (Kapitel 2 und 3 in [Cot]), [Uph01].

Der einfachste mögliche Aufbau eines MATI-Spektrometers mit einstufiger Quelle und linearen Flugzeitmassenspektrometer ist schematisch in Abbildung 4-1 dargestellt.

Im ersten Schritt erfolgt eine Anregung des Moleküls unter feldfreien Bedingungen in langlebige Rydbergzustände. Bei dieser Anregung entstehen gleichzeitig spontane Ionen. Einige 100 ns nach der Anregung wird ein schwaches Bremsfeld, das sogenannte „spoiling field“, angelegt. Die Ionen werden dabei in ihrer Bewegung abgebremst, während die neutralen Rydbergmoleküle sich mit ihrer initialen Geschwindigkeit weiter bewegen. Dadurch erreicht man eine räumliche Trennung der spontanen Ionen von den Rydbergmolekülen innerhalb der Ionisationskammer. Nach einer Wartezeit von ca. 5 μ s wird ein Hochspannungspuls angelegt. Dieser Puls sorgt dafür, dass die Rydbergmoleküle ionisiert werden und dass die entstehenden Ionen in das Massenspektrometer beschleunigt werden.

Bei der experimentellen Umsetzung eines MATI-Spektrometers gibt es natürlich verschiedene Varianten. Zum einen kann die Beschleunigung der Ionen in Richtung

ihrer Flugrichtung erfolgen ([Zhu91], [Lin02], [Tze99]) oder senkrecht dazu ([Lem96], [Sat96], [Wil93]).

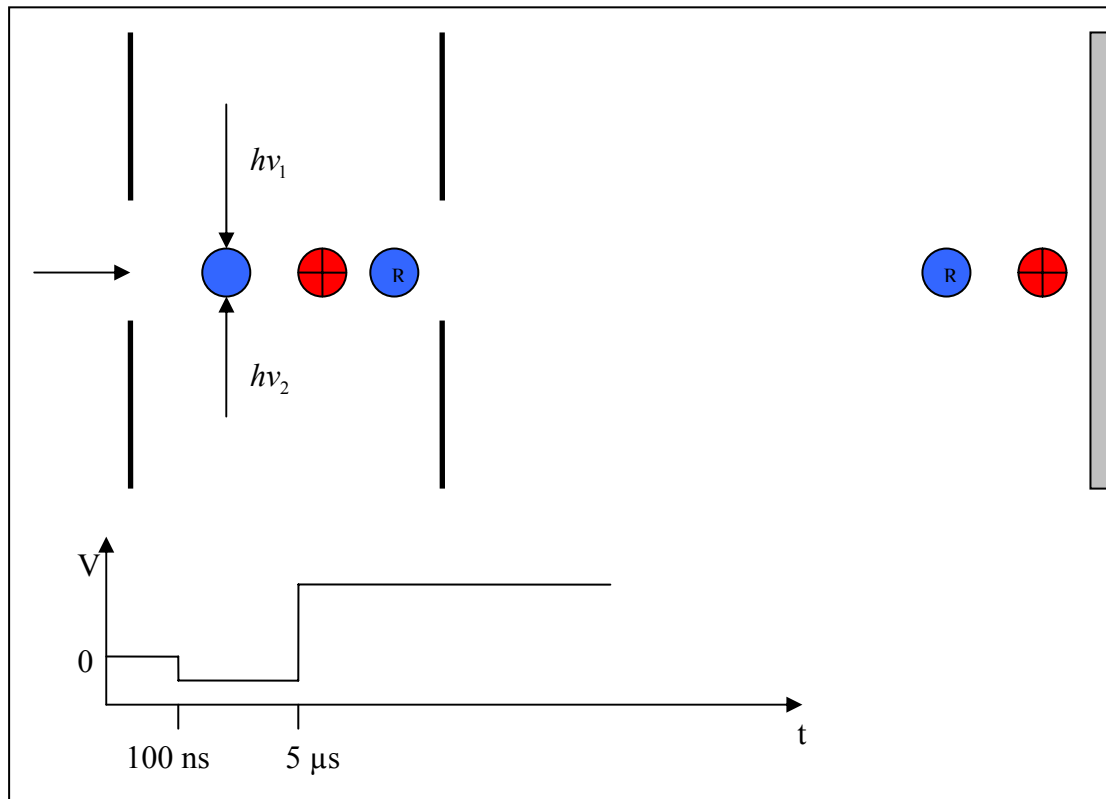


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Trennung der Rydbergneutralen von den spontanen Ionen in einem MATI-Aufbau.

Entwickelt wurde MATI-Spektroskopie von Zhu und Johnson [Zhu91]. In ihrem Aufbau besteht die Ionenquelle aus drei Regionen, die durch vier Metallgitter separiert sind. Die Feldstärken betragen dabei 0.8 V/cm, -2 V/cm und -60 V/cm. Die Anregung erfolgt in der ersten Stufe, wobei das Feld als „spoiling field“ diente und die spontanen Ionen abbremste, während die Rydbergmoleküle mit der Jetgeschwindigkeit weiter fliegen. In der zweiten Stufe sind die Rydbergmoleküle schon deutlich von den spontanen Ionen getrennt. Durch das hier herrschende Feld wird der oberste Bereich des ZEKE-Bandes ionisiert, während der tiefer liegende Bereich des Bandes nicht ionisiert wird. Zusätzlich zur Ionisation erfahren die beiden Ionensorten eine Beschleunigung, während die verbleibenden Rydbergneutralen hinter den Ionen zurückfallen. In der dritten Stufe werden die verbleibenden Rydbergneutralen ebenfalls ionisiert und alle drei Gruppen von Ionen zum Detektor hin beschleunigt.

Bei dem hier verwendeten Versuchsaufbau handelt es sich um ein „slicing Verfahren“. In einem „normalen Aufbau“ wird das gesamte ZEKE-Band auf einmal ionisiert, was zu einer limitierten Auflösung führt. Bei dem Aufbau von Zhu und Johnson wird die Auflösung erhöht, indem man in der zweiten Stufe (Auflösungsstufe) nur einen kleinen Teil des ZEKE-Bandes ionisiert. Die Auflösung wird durch die verwendete Feldstärke in der zweiten Stufe bestimmt. Je kleiner die Feldstärke ist, desto kleiner ist auch der Bereich des ZEKE-Bandes der ionisiert wird und desto größer ist damit die Auflösung. Je kleiner man diesen Bereich wählt, desto weniger Ionen werden natürlich auch gebildet. Man erhält also eine höhere Auflösung auf Kosten der Signalintensität.

4.2 Rydbergzustände

4.2.1 Definition von Rydbergzuständen

Unter Rydbergzuständen versteht man wasserstoffatomähnliche elektronische Energieeigenzustände. Sie werden durch Orbitale beschrieben, deren Hauptquantenzahl n größer ist als die der Valenzorbitale. Desto größer die Hauptquantenzahl wird, desto weiter ist das Elektron vom Kern entfernt und nimmt diesen nur als Punktladung wahr. Für einen Wert der Hauptquantenzahl n von ca. 100 beträgt der Abstand des Elektrons vom Kern ca. 500 nm, wobei die Kernabstände ungefähr 0.2 nm betragen. Vergleicht man diese Werte, so kann man leicht einsehen, dass der Molekülrumpf als eine positive Punktladung betrachtet werden kann.

Ein Rydbergzustand kann in guter Näherung durch die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms beschrieben werden [Ste], [Gal].

Für $n \rightarrow \infty$ konvergieren die Rydbergzustände einer Serie (gleiches I) gegen die Ionisationsenergie eines spezifischen vibronischen Eigenzustandes. Die Lage eines Rydbergniveaus bezüglich der Ionisationsenergie ist gegeben durch die Rydbergformel:

$$E_{nl} = -\frac{R}{(n - \delta_l)^2} \text{ (Atom) bzw. } E_{nl\lambda} = -\frac{R}{(n - \delta_{l\lambda})^2} \text{ Molekül.} \quad (4-1)$$

Dabei ist R die Rydbergkonstante und δ_l bzw. $\delta_{l\lambda}$ der Quantendefekt für ein atomares bzw. molekulares System. Bei dem Quantendefekt handelt es sich um ein Maß für die Abweichung des effektiven Potentials von dem kugelsymmetrischen Coulombpotential

des Wasserstoffatoms. Dieser Quantendefekt ist für ein Atom nur von der Drehimpulsquantenzahl abhängig, während er für ein Molekül zusätzlich durch die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse bestimmt wird. Mit steigendem l , was einer geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des ionischen Kernes entspricht, nimmt der Quantendefekt ab.

4.2.2 Lebensdauern von Rydbergzuständen

Die Umlaufbahn eines Rydbergelektrons unter feldfreien Bedingungen lässt durch Bohr-Sommerfeld Ellipsen [Pau] beschreiben (Abbildung 4-2).

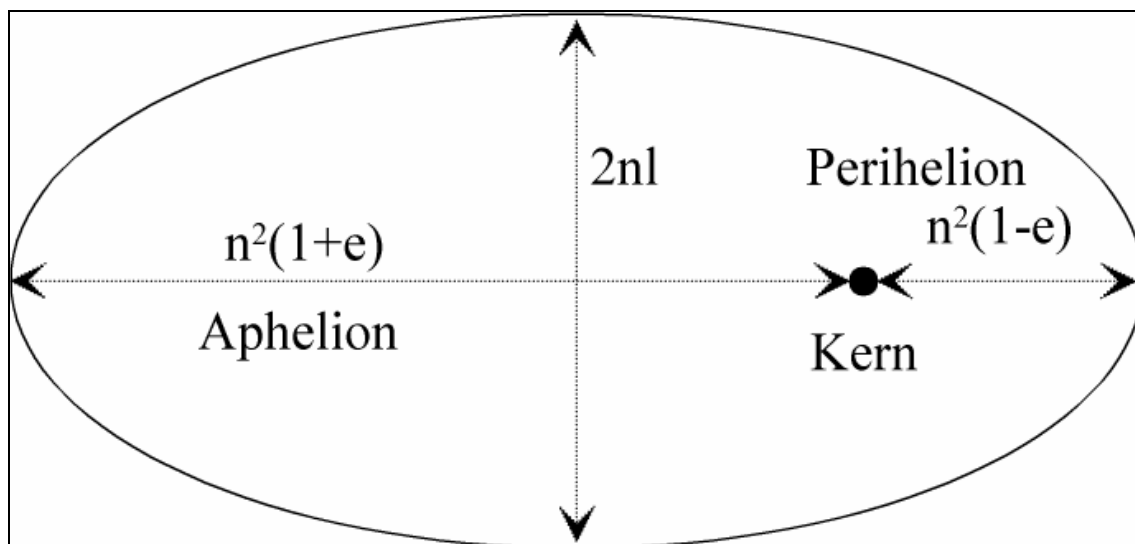


Abbildung 4-2: Boher-Sommerfeld Ellipse mit ihren charakteristischen Größen.

Der größte Abstand (Aphelion) des Elektrons vom Kern beträgt $n^2(1+e)$ und der kleinste Abstand (Perihelion) beträgt $n^2(1-e)$. Wobei $e=(1-l^2/n^2)^{1/2}$ die Exzentrizität der Ellipse bezeichnet.

Die Lebensdauer eines Rydbergzustandes wird Grundsätzlich durch strahlende und nicht strahlende Zerfälle bedingt. Strahlende Zerfallsprozesse erweisen sich dabei als nicht limitierend für die Lebensdauer [Bet] in der MATI-Spektroskopie. Für $n=100$ liegen die Strahlungslebensdauern im Millisekundenbereich.

Der strahlungslose Zerfall lässt sich für hohe Hauptquantenzahlen semiklassisch beschreiben. Eine optische Anregung führt zu einem Zustand mit hohem n und niedrigen l . Dieser Zustand lässt sich durch die *multi chanel quantum defekt theory* [Fan75], [Jun84], [Gre85] beschreiben. Dazu wird der Raum den das Elektron einnimmt

in zwei Bereiche eingeteilt. Im inneren Teilbereich (nahe des ionischen Kernes) ist die Bewegung des Elektrons stark an den Kern gekoppelt. Im äußeren Teilbereich sieht das Elektron lediglich das isotrope Coulomb-Potential des Kernes. Die intramolekularen Zerfallsprozesse können nur im inneren Bereich erfolgen. Dort kann es durch „Kollisionen“ zu einem Energietransfer zwischen Elektron und Kern kommen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Bereich nahe des Kernes skaliert mit n^{-3} . Daraus folgt, dass die Lebensdauer mit n^3 skaliert.

In dem Bereich des ZEKE-Bandes (Kapitel 3.3.5) bis ca. 8 cm^{-1} unterhalb der Ionisationsenergie steigt die Lebensdauer jedoch stark an und kann mit bis zu n^5 skalieren [Chu93a]. Reiser et al. [Rei88] haben die Langlebigkeit solcher Rydbergniveaus mit Lebensdaueremessungen am NO das erste Mal nachgewiesen. Dabei ergaben sich Lebensdauern von mehreren $10\text{ }\mu\text{s}$.

Die Langlebigkeit lässt sich anschaulich mit Hilfe eines Rydbergzustandes mit hohem n und hohem l erklären. Je höher der Drehimpuls l wird, desto niedriger wird die Exzentrizität der Ellipse. Dadurch kommt das Elektron dem ionischen Kern nie nahe genug, um mit ihm wechselwirken zu können, was eine extreme Langlebigkeit des Zustandes zur Folge hat.

Optisch sind jedoch nur Zustände mit hohem n und niedrigen l zu erreichen. Die Langlebigkeit wird durch ein Mischen von Zuständen mit niedrigen l und Zuständen mit hohem l erklärt. Das l -Mischen alleine kann die n^5 Skalierung noch nicht erklären, dazu ist zusätzlich noch ein Mischen von m_l Zuständen nötig.

Für die Erklärung, wie es zu diesem Mischen kommt, gibt es eine Vielzahl von Theorien. Die gebräuchlichste Theorie ist die von Chupka [Chu93a], [Chu93b]. Durch Störfelder, die in jedem Experiment vorhanden sind, kommt es aufgrund des Starkeffektes zu einem Überlappen von Zuständen mit hohem n und niedrigen l Werten mit Zuständen niedrigerer n Werte aber hoher l Werte. Das Mischen der m_l -Zustände wird dabei durch Stöße mit anderen Ionen herbeigeführt.

Eine gute und ausführliche Zusammenfassung der unterschiedlichen Theorien ist in [Die] gegeben.

4.2.3 Feldionisation von Rydbergzuständen

Bei Anwesenheit eines homogenen elektrischen Feldes erfährt das Elektron eines Atoms, im Gegensatz zum ungestörten Coulomb-Potential, ein kombiniertes Coulomb-Stark-Potential der Form:

$$V = -\frac{1}{r} - Fz \quad (4-2)$$

Dabei ist r der Kernabstand und F die Stärke des Feldes in z -Richtung.

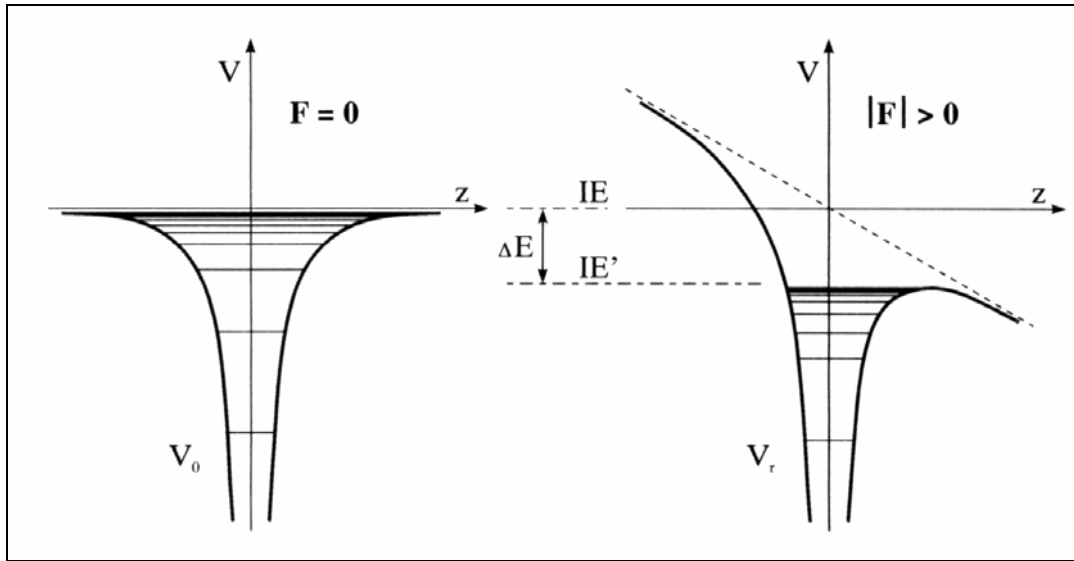


Abbildung 4-3: Ungestörtes Coulomb-Potential (links) unter feldfreien Bedingungen und gestörtes Coulomb-Stark-Potential (rechts) in Anwesenheit eines elektrischen Feldes.

Das kombinierte Coulomb-Stark-Potential besitzt einen Sattelpunkt, dessen Energie um einen Betrag ΔE gegenüber dem ungestörten Potential abgesenkt ist. Die Sattelpunktenergie E_{sp} entspricht einem lokalen Maximum des Potentials V . Sie ergibt sich nach [Zim79], [Coo78], [Lit81] zu:

$$E_{sp} \approx -2\sqrt{F} \quad (4-3)$$

Alle Zustände innerhalb des Bereichs zwischen Sattelpunkt und Ionisationsenergie des ungestörten Potentials befinden sich in einem Kontinuum und ionisieren. Dieser Bereich ist für den adiabatischen Fall gegeben durch:

$$\Delta E \approx -6.12\sqrt{F} \text{ cm}^{-1} \quad (4-4)$$

Die vorangegangenen Überlegungen sind nur für ein statisches Feld gültig. Im Falle der MATI-Spektroskopie erfolgt die Anregung normalerweise im feldfreien Raum. Das Feld wird erst nach ca. 100-200 ns nach erfolgter Anregung dazugeschaltet. Im

diabatischen Fall, welcher im Allgemeinen im Falle der MATI-Spektroskopie gegeben ist, ergibt sich die Verschiebung der Ionisationsenergie nach [Chup93a], [Bar94] zu:

$$\Delta E \approx -4\sqrt{F} \text{ cm}^{-1}. \quad (4-5)$$

Eine ausführliche Beschreibung der verschieden Ionisationsdynamiken unter Einwirkung eines elektrischen Feldes sind in [Die] gegeben.

Das Absenken der Ionisationsenergie aufgrund der Feldionisation hat zur Folge, dass die Energien, die mittels MATI-Spektroskopie gemessen werden, um den Wert $4\sqrt{F} \text{ cm}^{-1}$ korrigiert werden müssen.

4.3 „ $\Delta v = 0$ Vorzugsregel“

Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip, besagt diese Vorzugsregel (propensity rule), dass ausgehend von einem gewählten Zwischenzustand die Ionen vorzugsweise in dem gleichen Zustand, ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl, gebildet werden [Det98], [Lem97]. Die Richtigkeit dieser Regel ist anhand vieler Untersuchungen nachgewiesen worden, allerdings kommt es in einzelnen Fällen zu Abweichungen, die durch eine Geometrieänderung bei der Ionisation erklärt werden können.

Kapitel 5 Versuchsaufbau

Das erste Ziel dieser Arbeit war den bestehenden Versuchsaufbau zu modifizieren, um eine bessere Signalintensität zu erhalten. Bei dem übernommenen Versuchsaufbau kam es zu deutlichen Intensitätsverlusten, sowohl beim Übergang vom Einfarbensignal zum Zweifarbensignal, als auch bei der anschließenden Verzögerung. Daher war es nur möglich, Substanzen zu messen, die ein sehr starkes Einfarbensignal aufwiesen. Als erstes werden in diesem Kapitel der übernommene Versuchsaufbau sowie die Methode zum Erhalten eines MATI-Signals dargestellt, und im dritten Teil werden die durchgeführten Modifikationen besprochen. Am Ende des Kapitels werden der endgültige Versuchsaufbau, sowie die Steuerung des Experimentes dargestellt.

5.1 Ursprünglicher Aufbau des MATI-Spektrometers

Der ursprüngliche Aufbau ist detailliert in der Arbeit von Frank Gunzer [Gun], [Gun03], [Gun02] dargestellt. Im Grunde handelt es sich bei dem Versuchsaufbau um ein konventionelles Reflektron-Time-Of-Flight-Massenspektrometer (ReTOF). Es besteht aus zwei Bereichen, die mittels Turbomolekularpumpen evakuiert werden. In der ersten Stufe herrscht ein Druck von $7 \cdot 10^{-7}$ mBar und in der zweiten ein Druck von $9 \cdot 10^{-7}$ mBar. Die erste Stufe enthält zum Probeneinlass ein Ventil vom Typ Parker General Valve, welches durch eine Pulssteuereinheit der Marke „Iota one“ angesteuert wird. Die Öffnung des Ventils beträgt ca. 150 μm . In einem kleinen Gefäß in der Zuleitung befindet sich die zu untersuchende Substanz. Argon dient dabei als Trägergas. Bei der adiabatischen Expansion ins Vakuum werden die Moleküle stark abgekühlt und befinden sich im nahezu rotations- und vibrationslosen Grundzustand. Ein 5 cm von dem Ventil entfernter Skimmer schneidet aus dem Überschallgasstrahl den am besten gekühlten Teil aus, der dann in die zweite Stufe, die Ionenquelle, gelangt. Der

Durchmesser des Skimmers beträgt 650 μm . Die Ionenquelle besteht aus drei planparallelen Platten mit einem äußeren Durchmesser von 15 cm. Der innere Durchmesser, durch den die Probemoleküle gelangen, beträgt 6 mm. Der Abstand der ersten beiden Platten beträgt 2,8 cm. Der Abstand der dritten von der zweiten Platte beträgt 1,5 cm. In der Ionenquelle erfolgt die Anregung der Probenmoleküle in einen resonanten Zwischenzustand, die weitere Anregung in einen Rydbergzustand und anschließende Feldionisation. Zur Anregung in den resonanten Zwischenzustand dient ein von einem Nd-YAG-Laser vom Typ Lumonics HY-1200 gepumpter Farbstofflaser der Marke Lambda Physics FL3002. Die weitere Anregung in einen Rydbergzustand erfolgt mittels eines Farbstofflasers des Modells LDL 205 der Firma Laser Analytical Systems, der von einem Nd-YAG-Laser der Firma Spectra Physics, Typ GCR 150, gepumpt wird. Das Bremsfeld wird nach der Anregung an die zweite Platte angelegt. Die Schaltung des Hochspannungspulses, zur Ionisation und Beschleunigung in die Driftstrecke, wird von einem Behlke HS 56-01 fast thyristor switch geschaltet. Die Pulsanstiegszeit beträgt laut Anleitung 10 ns. An die Ionenquelle schließt sich ein 80 cm langes Flugrohr an. Am Ende des Flugrohres befindet sich ein zweistufiges Reflektron, welches aus elf Ringelektroden besteht. Der äußere Durchmesser beträgt 15 cm und der innere 13 cm. Die ersten beiden Elektroden sind mit einem Metallgitter versehen, durch sie wird die erste Stufe des Reflektrons gebildet. Das Gitter dient zur Separation der Felder der beiden Stufen. Zwischen die einzelnen Elektroden ist jeweils ein Widerstand von 10 M Ω geschaltet. Durch das Reflektron werden die Ionen unter einem Winkel von drei Grad zurück zum Detektor, der aus zwei Multichannelplates vom Typ Hamamatsu F4702 besteht, reflektiert. Das Signal des Detektors wird auf einem Digital-Oszilloskop vom Typen LeCroy 534 M sichtbar gemacht. Die Ansteuerung der Laser und das Auslesen des Oszilloskops werden mittels eines PCs mit entsprechender Software durchgeführt.

5.2 Ursprüngliche Vorgehensweise zum Erhalten eines MATI-Signals

Um ein MATI-Signal zu erhalten, wurde erst einmal ein unverzügliches Einfarbensignal erzeugt. Danach wurde die Leistung des Probelasers so lange reduziert, bis nur noch ein sehr schwaches bis kein Einfarbensignal mehr sichtbar war. Dann

wurde der zweite Farbstofflaser eingekoppelt, so dass man ein unverzögertes Zweifarbensignal erhielt. Dabei traten schon erhebliche Signalverluste auf, die auf den zeitlichen Jitter der beiden Laser zurückzuführen waren.

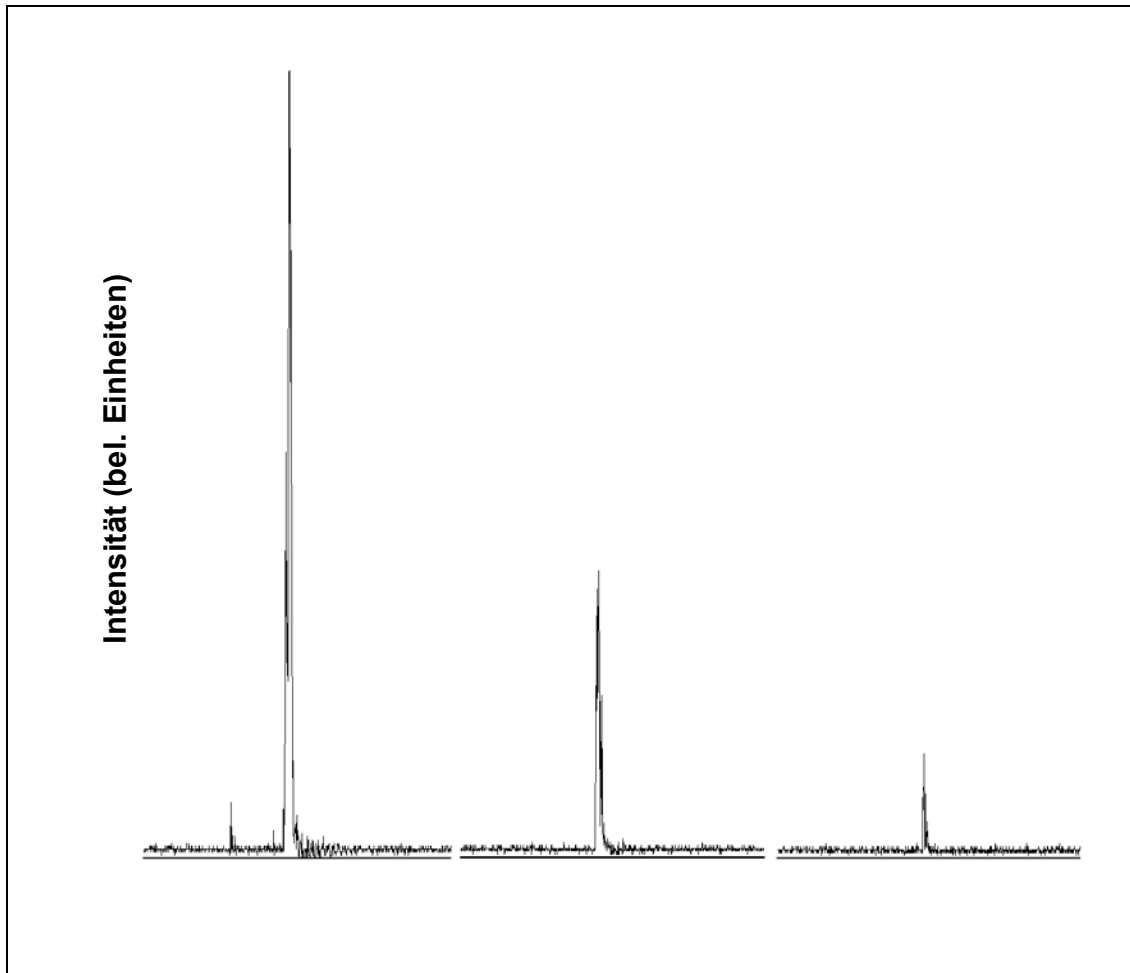


Abbildung 5-1: Intensitätsverhältnisse nach altem Aufbau. Links: Einfarbensignal von p-Xylol; Mitte: unverzögertes Zweifarbensignal; rechts: 5 μ s verzögertes Zweifarbensignal

Das Erhalten eines verzögerten Signals erwies sich nun als extrem schwer. Ausgehend von einer optimalen Reflektoreinstellung wurde der Abzugspuls nun schrittweise in 0.5 μ s bis 1 μ s Schritten verzögert. Dabei wurden die Reflektorspannungen nachgeregelt, um die Signalstärke zu optimieren. Bei einer Verzögerung von 5 μ s reichte eine Änderung der Bremsspannung um 40 V bei angelegten 1000 V um das Signal nahezu auszulöschen. Da das unverzögerte Signal aber über einen großen Bereich der Reflektorspannungen recht konstant ist, konnte es passieren, dass man trotz gutem Ausgangssignal nicht bis zur Verzögerung von 5 μ s kam, da das Signal schon vorher verschwand. Es blieb einem nichts anderes übrig, als mit anderen

Reflektorspannungen mit der gleichen Prozedur von vorne zu beginnen. Dieses Verfahren war sehr Zeitaufwendig und es traten hohe Signalverluste auf. In Abbildung 5-1 sind die Intensitäten eines unverzögerten Einfarbensignals, eines unverzögerten Zweifarbensignals und das gleiche um 5 μs verzögerte Zweifarbensignal dargestellt. Die Intensitäten stehen dabei im Verhältnis 1:0.37:0.12. Die Intensität des verzögerten Zweifarbensignals ist also fast um den Faktor 10 kleiner als das unverzögerte Einfarbensignal.

5.3 Modifizierter Versuchsaufbau und Vorgehensweise zum Erhalt eines MATI-Signals

Die erste Modifikation besteht darin, dass beide Farbstofflaser von dem gleichen Nd-YAG-Laser Lumonics HY 1200 gepumpt werden. Dies soll den zeitlichen Jitter beseitigen, der zu den hohen Signalverlusten beim Übergang vom Einfarbensignal zum Zweifarbensignal führte. Dazu wurde innerhalb des Nd-YAG-Lasers eine dichroidische Trennung, bestehend aus zwei 355 nm und zwei 532 nm Dichroiden aufgebaut. Mit diesem Aufbau ist es durch kleine Modifikationen möglich, beide Farbstofflaser mit der gleichen Wellenlänge oder mit zwei verschiedenen Wellenlängen zu pumpen. In Abbildung 5-2 erkennt man, dass durch die Beseitigung des Jitters beim Übergang vom Einfarbensignal zum Zweifarbensignal keine merklichen Intensitätsverluste mehr auftreten.

Um die Intensitätsverluste beim Verzögern des Abzugspulses zu vermindern, wurde dazu übergegangen, den Anregungsort zu variieren. Dies geschieht folgendermaßen:

Der optimale Anregungsort für ein unverzögertes Einfarbensignal wird ermittelt.

Die Verzögerungszeit wird um 1 μs erhöht und der Anregungsort soweit nach hinten verlegt, dass die Signalintensität maximal ist. Dies ist dann der Fall, wenn sich die Rydbergmoleküle zum Zeitpunkt des Anlegens des Abzugspulses an der gleichen Stelle befanden wie bei dem unverzögerten Signal.

Schritt 2 so oft wiederholen, bis die gewünschte Verzögerungszeit erreicht ist.

So ließ sich eine Verzögerung von $5\mu\text{s}$ ohne merkliche Verluste einstellen (s. Abbildung 5-2). Die Verzögerungszeit ist durch die Lage der ersten Elektrode in der Ionenquelle begrenzt, die nicht weiter nach hinten versetzt werden kann. Es lassen sich höhere Verzögerungszeiten einstellen, jedoch müssen dabei Intensitätsverluste in Kauf genommen werden.

Durch die beschriebenen Modifikationen war es möglich, die Intensität des MATI-Signals um einen Faktor größer 15 zu erhöhen.

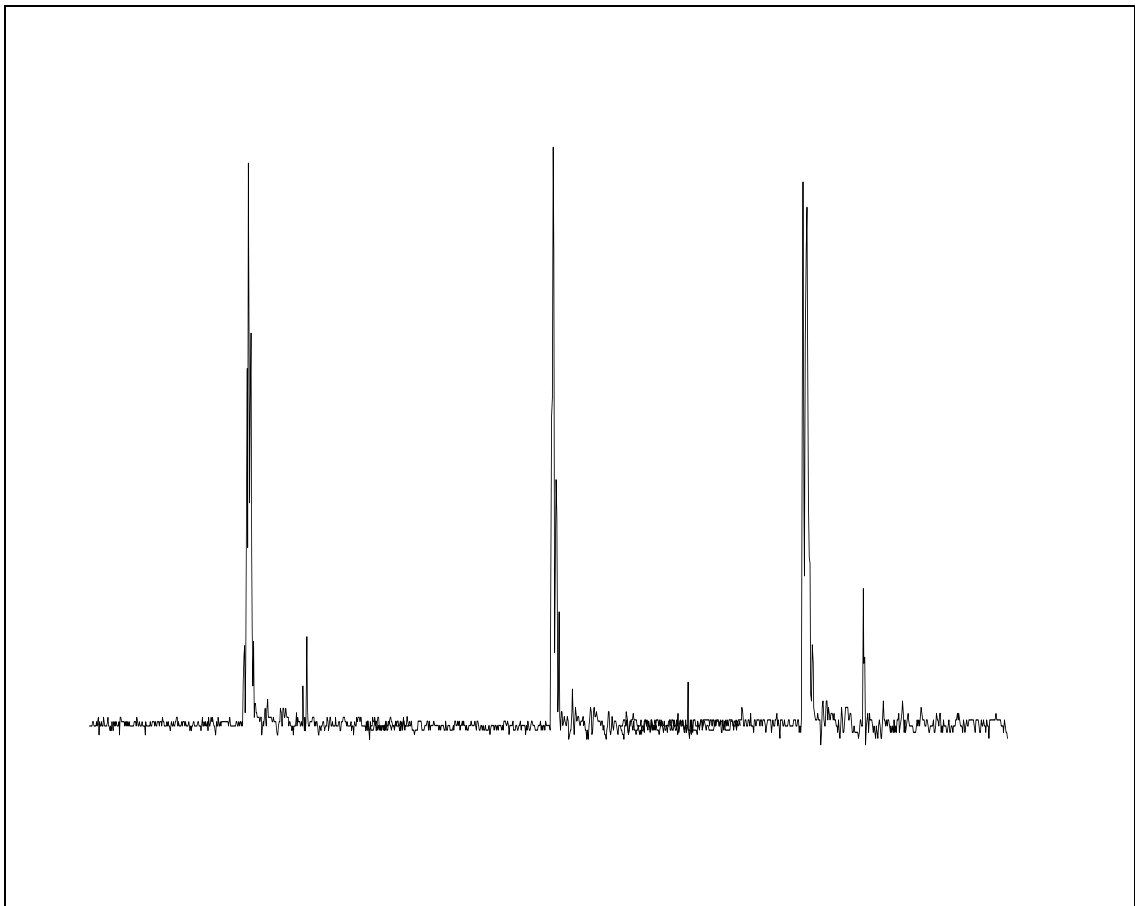


Abbildung 5-2: Intensitätsverhältnisse nach neuem Aufbau. Links: Einfarbensignal von Ethylbenzol; Mitte: unverzögertes Zweifarbensignal; rechts: $5\mu\text{s}$ verzögertes Zweifarbensignal

5.4 Gesamtaufbau und Steuerung des Experiments

Hier sollen einmal die einzelnen Komponenten und die Steuerung des Experiments ausführlich dargestellt werden.

5.4.1 Lasersystem

Das verwendete Lasersystem besteht aus einem Pumplaser und zwei Farbstofflasern.

Pumplaser HY-1200

Aufbau des Lasers:

Bei dem Pumplaser handelt es sich um einen Nd-YAG-Laser der Firma Lumonics (Modell HY-1200). Dieser Laser enthält drei Nd-YAG-Stäbe (Oszillator, Vorverstärker, Verstärker), die mittels Blitzlampen gepumpt werden. Dabei sitzen der Oszillator- und der Vorverstärkerstab in einer Kammer und werden zusammen von einer Blitzlampe gepumpt. Der Verstärkerstab wird von zwei Blitzlampen gepumpt. Die Spannung an der Blitzlampe für Oszillator und Vorverstärker beträgt dabei durchgehend 950V. Die Spannung an den Blitzlampen für den Verstärker kann zur Variation der Ausgangsleistung zwischen 350-850 V eingestellt werden. Die Verkürzung des Laserpulses erfolgt nach dem „Q-Switch-Verfahren“ mittels einer Pockelszelle. Zur Frequenzverdopplung und Frequenzverdreifachung der Fundamentalstrahlung von 1064 nm ist der Laser mit einem SHG-Kristall (Second Harmonic Generator) und einem THG (Third Harmonic Generator) ausgestattet. Zur Separation der einzelnen Wellenlängen wurde innerhalb des Lasers eine dichroide Trennung, bestehend aus zwei 355 nm und zwei 532 nm Dichroiden, aufgebaut. Erst wird die 355 nm Wellenlänge aus dem Strahlengang reflektiert. Im zweiten Schritt wird die 532 nm Wellenlänge abgetrennt. Die verbleibende IR-Strahlung 1064 nm läuft gerade weiter in einen Beamdump.

Ausgangsleistung und Polarisation:

Ist nur der SHG-Kristall eingebaut, so beträgt die maximale Ausgangsleistung:

$P_{\max}(532 \text{ nm}) = 380 - 410 \text{ mJ}$ (vertikale Polarisation).

Die maximale Leistung der verdreifachten Wellenlänge beträgt:

$P_{\max}(355 \text{ nm}) = 160 \text{ mJ}$ (horizontale Polarisation).

Triggerung:

Der Laser kann entweder intern oder extern getriggert werden.

Bei **externer Triggerung** müssen die Blitzlampen und die Pockelszelle separat getriggert werden. Der Triggerpuls muß dabei zwischen +10 V und +15 V liegen und eine Mindestlänge von 10 µs aufweisen. Dabei erfolgt die Triggerung der Pockelszelle ca. 180 µs nach der Triggerung der Blitzlampen. Zur genauen Einstellung des optimalen

Delays muß die Ausgangsleistung des Lasers gemessen werden und das Delay variiert werden, bis die Ausgangsleistung maximal ist.

Bei der **internen Triggerung** ist es möglich, zwischen 1-20 Hz Betrieb zu wählen.

Probleme treten bei der externen Triggerung auf, wenn die Triggersignale nicht ganz stabil sind. In diesem Fall löst der Laser die Sicherung aus und lässt sich ca. 1 Stunde nicht in Betrieb nehmen. Daher wird bei diesem Experiment der Laser intern getriggert und als Mastertrigger für die restliche Steuerung des Experimentes verwendet.

Ausgänge:

Zur Triggerung anderer Geräte verfügt der Laser über zwei Ausgänge:

1. Flash Lamp sync.
2. Pockles Cell sync.

Farbstofflaser FL-3002

In Abbildung 5-3 ist der schematische Aufbau des FL3002 dargestellt. Über den ersten Strahlteiler wird ein Teil des Pumpstrahles ausgekoppelt und in die erste Farbstoffküvette geleitet. Das Fluoreszenzlicht wird über ein Gitter geführt und mittels Spiegel wieder durch die Küvette geleitet (Oszillator). Das verbleibende Pumplicht wird über zwei Spiegel weitergeführt und mittels eines zweiten Strahlteilers erneut aufgeteilt. Der eine Teil wird in die erste Küvette geleitet und mit dem aus dem Oszillator stammenden Laserlicht zur Deckung gebracht (Vorverstärker). Der andere Teil des Pumplichtes wird über einen Spiegel in die zweite Küvette geleitet und dort mit dem aus dem Vorverstärker stammenden Laserlicht wieder zur Deckung gebracht. Das so verstärkte Laserlicht durchläuft jetzt einen SHG-Kristall und einen Kompensator. Zur Separation von unverdoppelten und verdoppelten Laserlicht wird einen Prismenseparator, bestehend aus vier Pellin Broca Prismen verwendet.

Zur Frequenzverdopplung stehen zwei verschiedene Barium-Beta-Borat-Kristalle zur Verfügung:

1. BBO I: 315-220 nm
2. BBO II: 221-205 nm

Bei der Ansteuerung des Farbstofflasers mittels Computer muß die zu einer Wellenlänge gehörige Position des Verdopplerkristalles mittels eines Polinoms aus der Gitterposition berechnet werden. Dazu ist eine vorherige Berechnung der Koeffizienten

nötig. Zur Berechnung der Koeffizienten werden in 0.5 nm Schritten die optimalen Kristallpositionen bestimmt. Aus den sich ergebenden Gitterpositionen und zugehörigen Kristallposition werden diese Koeffizienten mittels Mathcad berechnet.

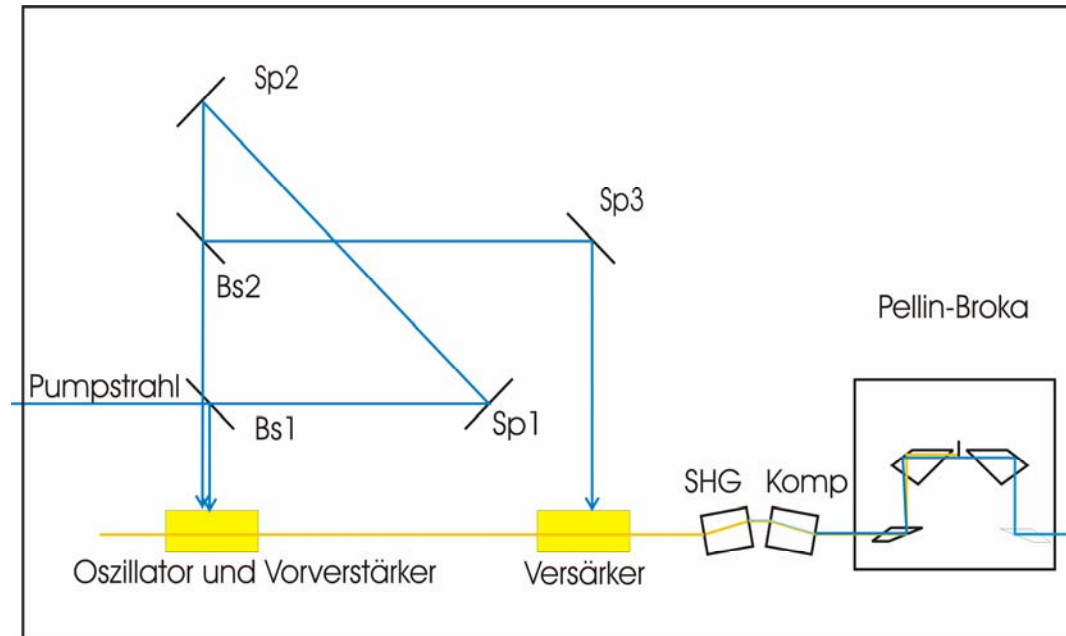


Abbildung 5-3: Schematischer Aufbau des FL3002 Farbstofflasers. SP: Spiegel; Bs: Strahlteiler, SHG: Frequenzverdoppler, Komp: Kompensator.

Farbstofflaser LDL 205

Der Aufbau des LDL-Lasers (Fa. Laser Analytical Systems) entspricht im Prinzip dem des FL-3001 Laser mit folgenden Unterschieden:

1. Verdoppler und Prismenseparator sind extern angebracht.
2. Die Berechnung der Koeffizienten zur Kristall Nachführung erfolgt in einem Dos-Programm und die Koeffizienten werden direkt in dem Farbstofflaser gespeichert.

Kalibration der Wellenlänge

Die Kalibration der Farbstofflaser erfolgt mit Hilfe einer Neon-Hohlkathodenlampe vom Typ L-2783-26 Ne, die eine Genauigkeit von besser 2 cm^{-1} ermöglicht. Damit lassen sich unter simultaner Registrierung die Wellenlänge für die entsprechenden Übergänge in den untersuchten Molekülen auf 2 cm^{-1} genau bestimmen. Diese Abweichung in der Bestimmung der Wellenlänge liefert somit nur einen kleinen Teil zum Gesamtfehler, der für die meisten Messungen in dieser Arbeit bei ca. 6 cm^{-1} liegt.

5.4.2 Massenspektrometer

Das verwendete Massenspektrometer ist schematisch in Abbildung 5-4 dargestellt.

Probenzuführung:

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Behälter außerhalb des Massenspektrometers. Die Probe gelangt in das Massenspektrometer durch ein gepulstes Ventil (General Valve). Dabei sind sowohl der Probenträger als auch die Zuleitung außerhalb und innerhalb des Massenspektrometers heizbar, um auch Proben mit einem niedrigen Dampfdruck messen zu können. Der erste Teil des Massenspektrometers in dem die adiabatische Expansion des Gases unter Bildung eines Überschallstrahls stattfindet wird mittels einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Der Druck innerhalb dieser Kammer beträgt dabei bei geschlossenem Ventil $3\text{--}9 \cdot 10^{-7}$ bar. Durch einen Skimmer werden die am besten gekühlten Moleküle ausgeschnitten und gelangen in den zweiten Teil des Massenspektrometers.

Ionenquelle:

Der zweite Teil des Massenspektrometers wird wiederum durch eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Hier herrscht ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ bar. In der Ionenquelle erfolgt die Anregung und Ionisation der Moleküle. Hierbei handelt es sich um eine einstufige Quelle mit einem Plattenabstand von 2.8 cm. Je nachdem, ob man REMPI- oder MATI-Spektren aufnehmen will, wird an die Bremsplatte 0 V oder ein geringes Bremspotential von bis zu 8 V angelegt. Zur Feldionisation und Beschleunigung in das eigentliche Massenspektrometer wird an die Repellerplatte eine Spannung von ca. 1700 V angelegt.

Massenspektrometer:

Der dritte Teil bildet das eigentliche Massenspektrometer. Dieser ist räumlich nicht von dem zweiten Teil getrennt. Nach der Ionisation durchlaufen die Ionen eine 80 cm lange feldfreie Driftstrecke. Am Ende dieser Driftstrecke werden sie über ein zweistufiges Reflektron unter einem Winkel von ca. 3° reflektiert und werden nach Durchlaufen der zweiten Driftstrecke von einem Detektor bestehend aus zwei Multichannelplates detektiert. Das Reflektron besteht aus 11 Ringelektroden mit einem Innendurchmesser von 13 cm und einem äußeren Durchmesser von 15 cm. Die ersten beiden Elektroden enthalten, zur Trennung der Felder, ein Gitter und bilden die erste Stufe. Zwischen den einzelnen Elektroden ist jeweils ein $10\text{ M}\Omega$ Widerstand geschaltet. Die Spannungen an erster und zweiter Stufe sind separat einstellbar.

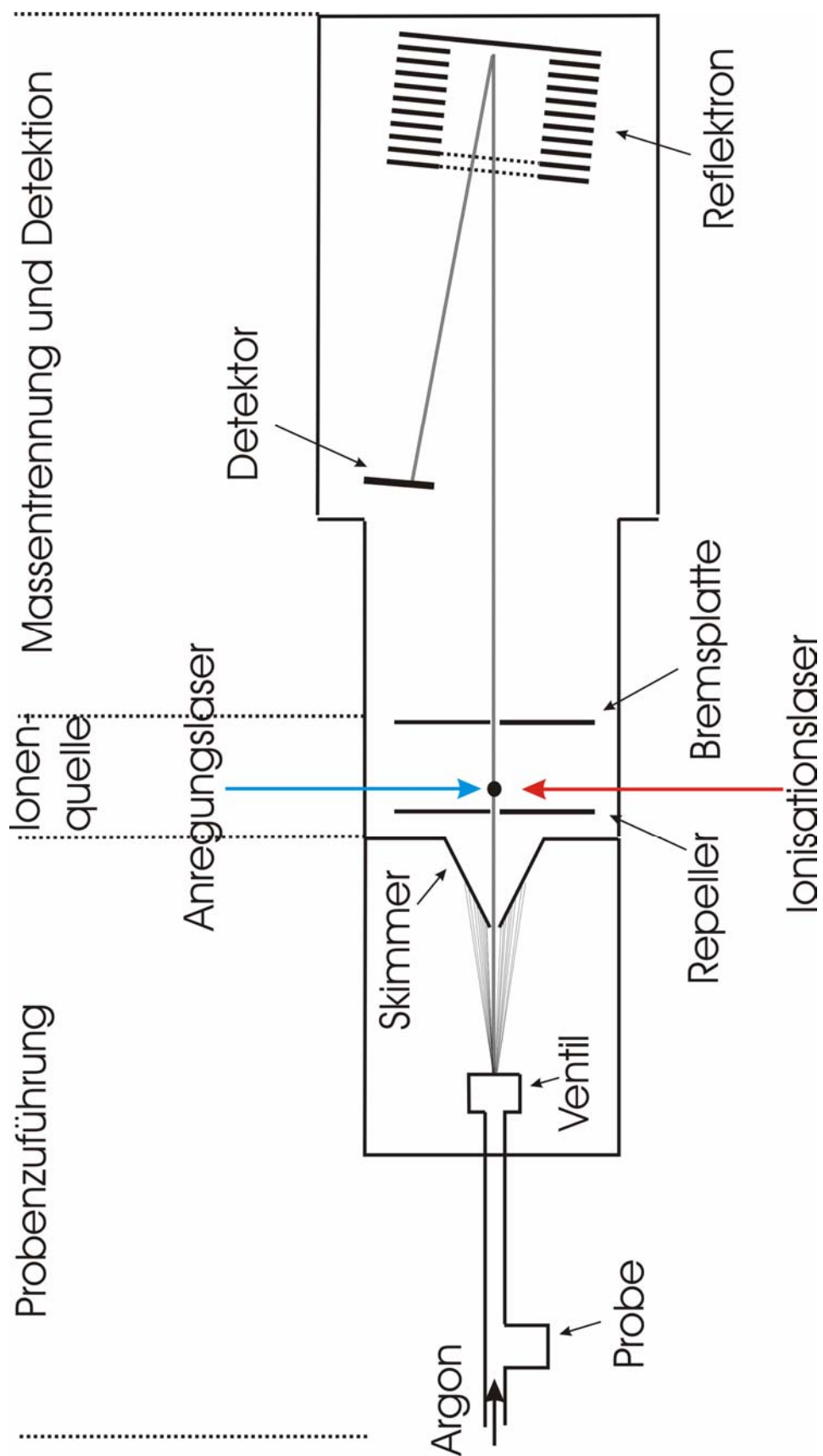


Abbildung 5-4: Aufbau des MATI Experiments

5.4.3 Steuerung und Datenaufnahme

In Abbildung 5-5 ist das Blockschaltbild der elektronischen Steuerung des Experiments dargestellt. Gestartet wird das Experiment durch den Flash Lamp sync. des Nd-YAG-Lasers. Der Laserschuss erfolgt dabei 210 μ s nach Ausgabe des Triggersignals. Der Triggerimpuls der Flash lamp sync triggert eine Analoge Verzögerungseinheit, die für die zeitliche Steuerung der übrigen Elemente sorgt.

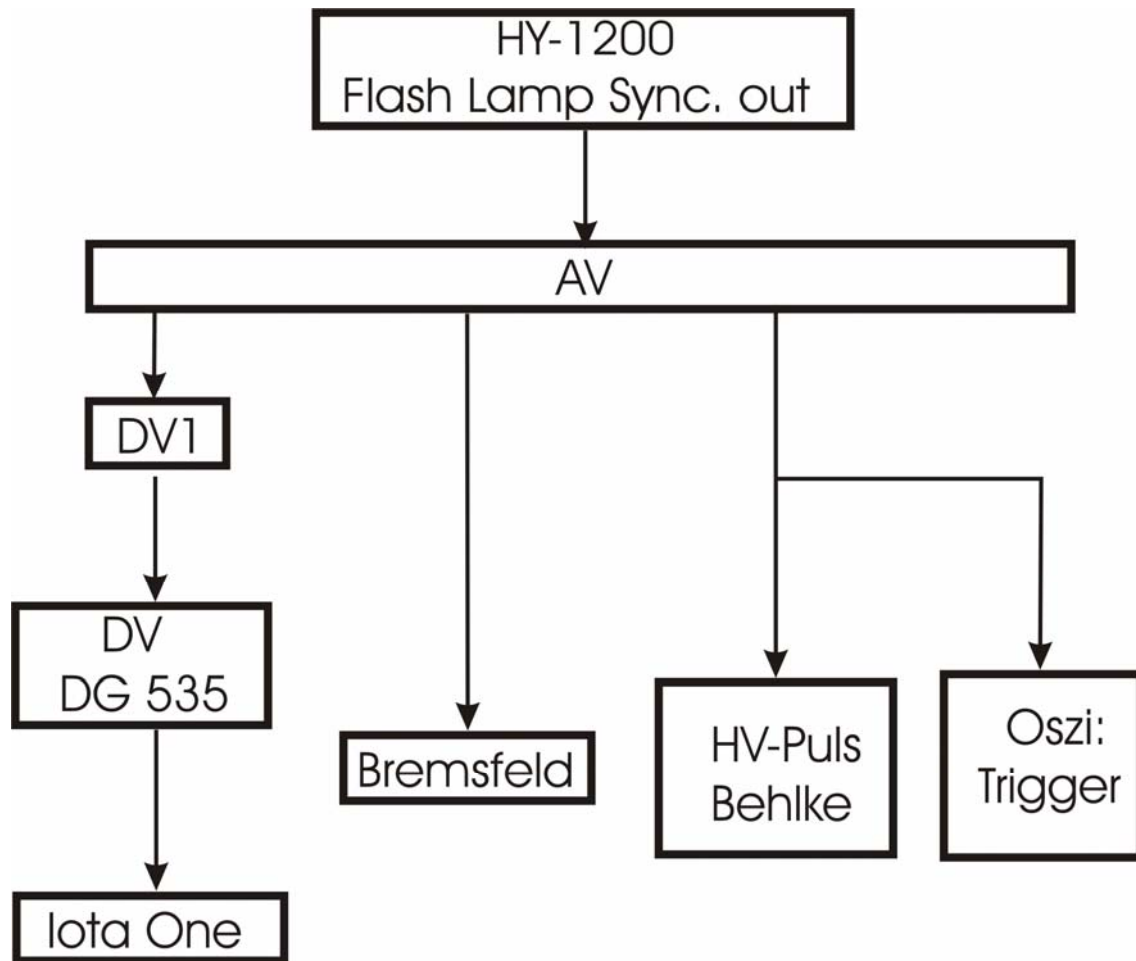


Abbildung 5-5: Blockschaltbild der elektronischen Steuerung. DV :Digitale Verzögerungseinheit, AV: Analoge Verzögerungseinheit.

Die Ventilansteuerung muß 1,225 ms vor dem Laserschuß erfolgen. Daher ist für die Ansteuerung des Ventils eine digitale Verzögerungseinheit (Eigenbau, grobe Einstellung), die das Signal um ca. 98 ms verzögert, vorgeschaltet. Darauf folgt eine zweite digitale Verzögerungseinheit (Stanford DG535, fein Einstellung) die das Signal um weitere ca. 450 μ s verzögert. So wird eine Gesamtverzögerung von 98,560 ms erreicht. Die zweite digitale Verzögerungseinheit kann gleichzeitig zur Ansteuerung eines Desorptionslasers verwendet werden.

Das Bremsfeld wird 100 ns nach erfolgtem Laserschuß angelegt.

Der Hochspannungspuls zur Feldionisation und Beschleunigung der Ionen in das Massenspektrometer erfolgt dann ca. 5 μ s nach dem Laserschuß. Die Triggerung des Oszilloskops erfolgt gleichzeitig mit Anlegen des Hochspannungspulses. Dies gewährleistet, dass sich die Signale bei Variation der Verzögerungszeit nicht verschieben.

Die Ansteuerung der Farbstofflaser und die Datenaufnahme sind schematisch in Abbildung 5-6 dargestellt. Die Ansteuerung des LDL-Farbstofflasers erfolgt über die serielle Schnittstelle. Das Ansteuern des Oszilloskops und des zweiten Farbstofflasers erfolgt über eine GPIB Karte. Das Signal der Multichannelplates wird ohne weitere Verstärkung direkt an das Oszilloskop übergeben. Als Software steht das Programm Phobos, das von F. Gunzer in diesem Arbeitskreis entwickelt wurde und im Zuge dieser Arbeit weiter entwickelt wurde, zur Verfügung. Mit Hilfe dieses Programms lassen sich zum Einen die beiden Farbstofflaser ansteuern. Des Weiteren ist mit diesem Programm die Datenaufnahme möglich. Dazu lassen sich bis zu vier Zeitfenster setzen. Über die Grenzen der Zeitfenster wird das Signal integriert und über eine vorher definierte Anzahl von Schüssen gemittelt.

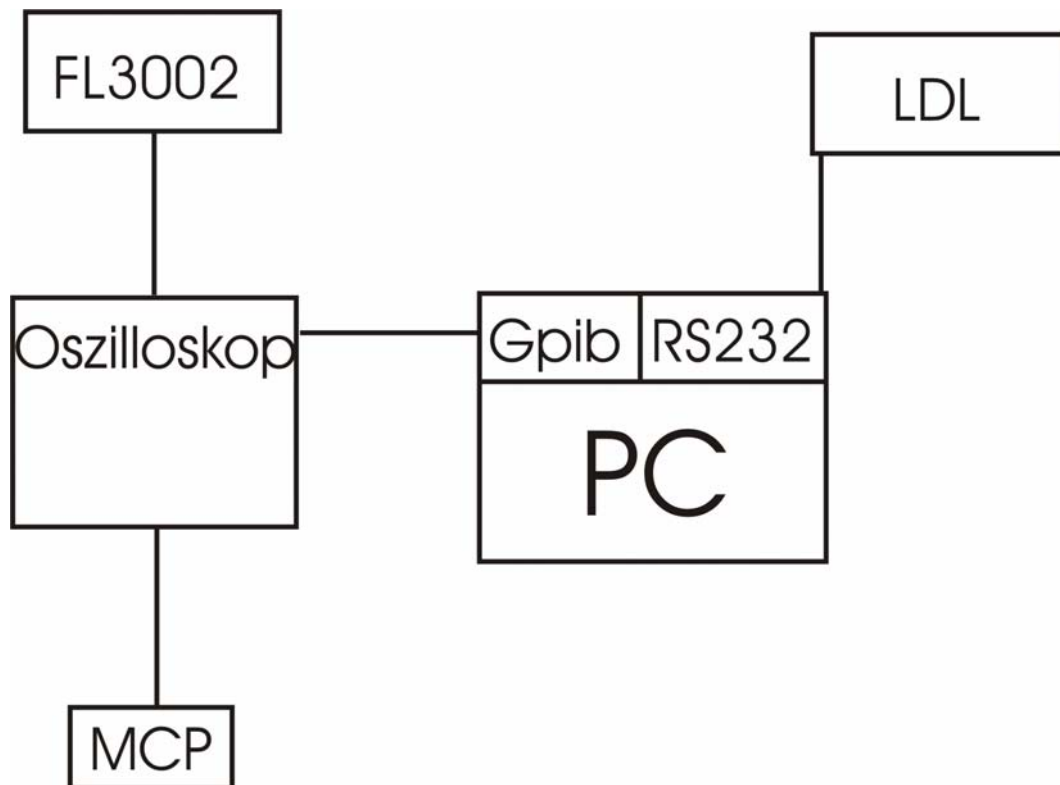


Abbildung 5-6: Blockschaltbild der computergestützten Steuerung und Datenerfassung.

Kapitel 6 Messungen an Azabenzolen

Mit dem im letzten Kapitel vorgestellten Versuchsaufbau wurden Messungen an folgenden Azabenzole vorgenommen:

1. *Pyridin*
2. *Pyrimidin*
3. *Pyrazin*

6.1 Motivation und Einleitung

Bevor auf die Ergebnisse der Messungen eingegangen wird, soll hier kurz die Motivation der Messungen an Azabenzolen vorgestellt werden. Weiterhin werden hier die verwendeten Konventionen bei der Bezeichnung von Schwingungen vorgestellt.

Azabenzole dienen als Modellmoleküle zur Verifizierung theoretischer Konzepte, wie z.B. Schwingungskopplung und strahlungslose Übergänge. Für die Untersuchung solcher Konzepte ist es nötig, die Lage der elektronischen Zustände sowie deren Potentialhyperflächen zu kennen. Diese Informationen lassen sich mittels spektroskopischer Untersuchung von elektronischen Zuständen erhalten. Frequenzverschiebungen bei der Anregung, sowie die Intensitäten der beobachteten Schwingungen können nützliche Hinweise auf das Auftreten von Schwingungskopplungen oder Geometrieänderungen geben. Insbesondere das Abweichen von der „ $\Delta v=0$ propensity rule“ bei der MATI Spektroskopie kann ein Indiz für eine starke Geometrieänderung bei der elektronischen Anregung sein. Stark anharmonisches Verhalten von Schwingungen kann auf die Existenz einer Potentialhyperfläche mit doppeltem Minimum hindeuten. Chemische Eigenschaften wie z.B. Ratenkonstanten können sich stark ändern, wenn ein doppeltes Minimum, anstelle eines einfachen Minimums, vorliegt. Für Azabenzole gibt es Hinweise, sowohl aus theoretischen Rechnungen als auch experimentellen Befunden, dass es in elektronisch angeregten Zuständen zu einer sogenannten „boat distortion“, einer Störung der

Geometrie von der ursprünglich planaren zu einer nicht planaren Form, kommen kann. Diese Geometrieänderung erfolgt dabei meistens entlang der 16b oder 16a Schwingungen und kann eine Potentialhyperfläche mit doppeltem Minimum zur Folge haben. Eine genaue Untersuchung auf das Vorhandensein solcher Geometriestörungen im ersten angeregten Zustand und im ionischen Grundzustand war ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Des weiteren haben Azabenzole eine gewisse Bedeutung in biochemischen Komponente. Daher ist eine Untersuchung ihrer Schwingungsspektren im ionischen Grundzustand von großem Interesse für das Verständnis ihres photophysikalischen Verhaltens bei Aktivierung.

Die Bezeichnung der Schwingungen erfolgt nach Wilsons Notation [Wil34]. Die Nummerierung der Schwingungen folgt Lord's Schema [Lor57]. In dem Term $16b_0^1$ gibt der untere Index die Anzahl der angeregten Quanten im Ausgangszustand und der obere Index die Anzahl der angeregten Quanten im Endzustand an. So sind $16b_0^1$, $16b_1^0$ und $16b_1^1$ eine kalte Bande, eine heiße Bande und eine Sequenzbande. In Abbildung 6-1 sind Normalschwingungen von Pyridin zusammen mit ihren Bezeichnungen bis zu einer Schwingungsenergie von 1500cm^{-1} dargestellt. Zusätzlich ist eine sogenannte „boat distortion“ entlang der 16b Schwingung angedeutet.

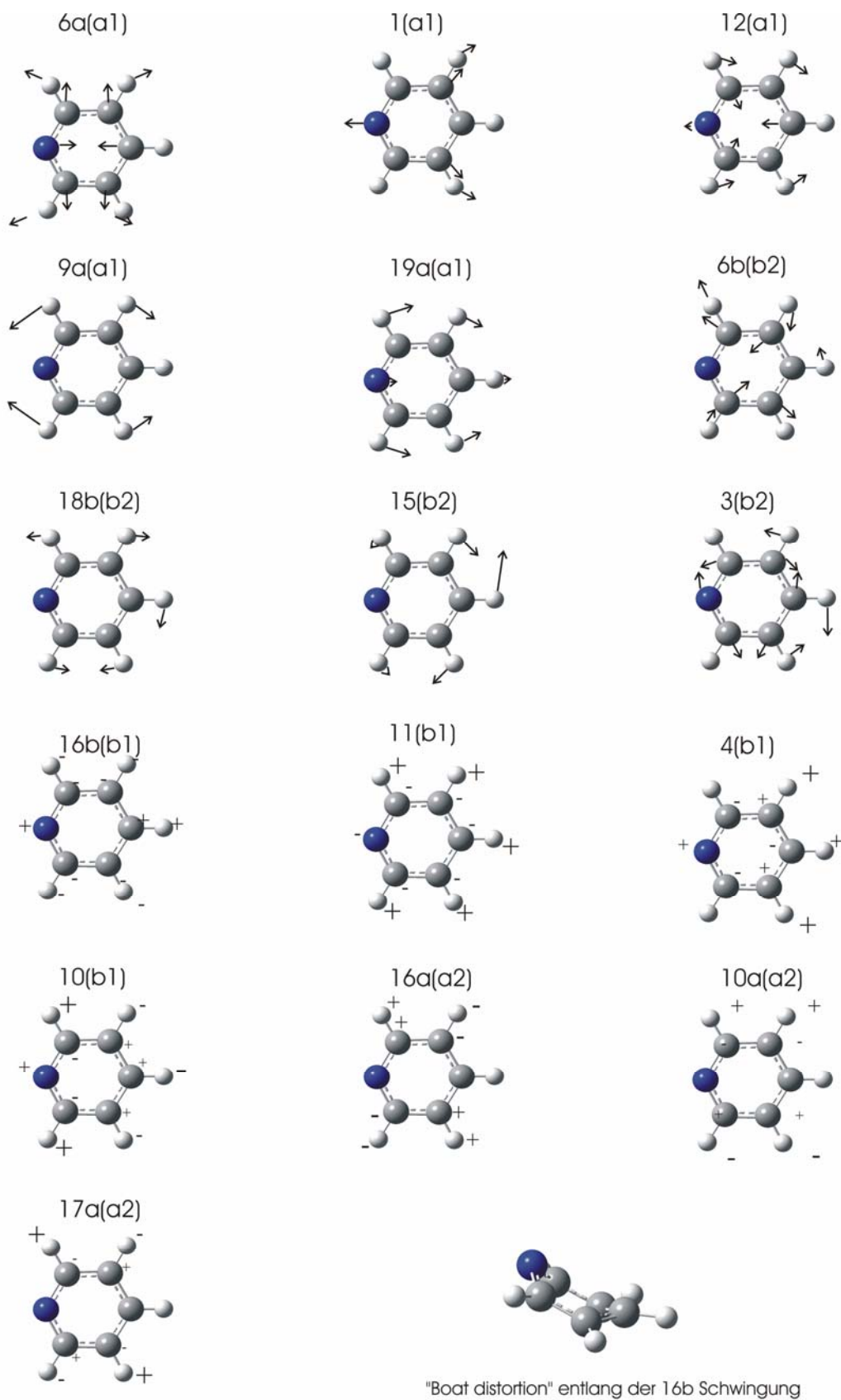


Abbildung 6-1: ausgewählte Normalschwingungen am Beispiel des Pyridins mit den Bezeichnungen nach Wilson

6.2 Pyridin

6.2.1 REMPI-Spektrum des S_1 $^1B_1(n\pi^*)$ Zustandes von Pyridin

Der erste Schritt in der Untersuchung war die Aufnahme eines (1+1')-REMPI-Spektrums des ersten angeregten Zustandes (Abbildung 6-2). Hierbei wurde die Wellenlänge des Anregungslasers im Bereich von 280 nm bis 290 nm durchgestimmt, während die Wellenlänge des zweiten Lasers konstant auf 223 nm eingestellt wurde. Man erhält dadurch ein Absorptionsspektrum des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 . Die Wahl der niedrigen Wellenlänge des zweiten Lasers sichert die Ionisation der Verbindung ab. Der Ursprung des S_1 -Zustandes konnte bei 34778 cm^{-1} beobachtet werden, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 34777 cm^{-1} , gemessen von Villa et al. [Vil88], ist. Er weicht ein wenig von dem Wert von 34769 cm^{-1} ab, der gemessen wurde von Sponer et al. [Spo45] und von Mochizuki et al. [Moc76]. Diese Autoren haben keine Fehlergrenzen für den von ihnen mittels Absorptionsspektroskopie bestimmten Wert angegeben.

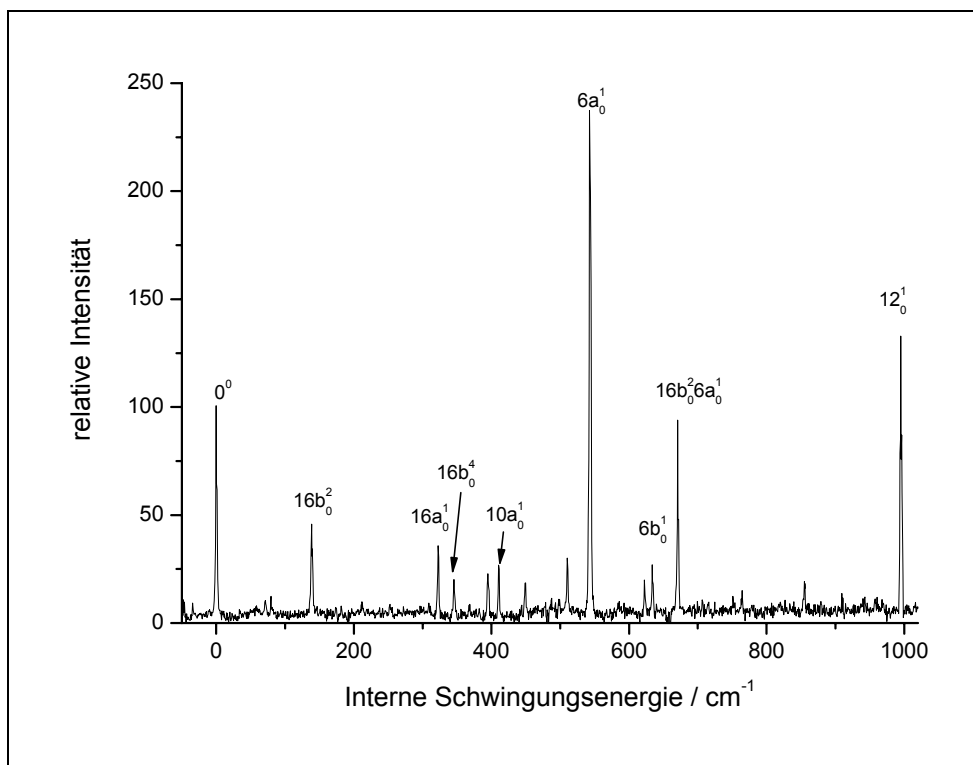


Abbildung 6-2: REMPI Spektrum des S_1 Zustandes von Pyridin

Aus dem von ihnen veröffentlichten Spektrum lässt sich jedoch die Breite des photographisch detektieren Signals auf ca. 10 cm^{-1} abschätzen, so dass innerhalb der Fehlergrenzen die Werte recht gut übereinstimmen

Die Frequenzen und relativen Intensitäten der beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Diese stimmen recht gut mit den von Villa et al. [Vil88] mittels Absorptionsspektroskopie gemessenen Werten überein.

Bezeichnung	Symm.	N/cm^{-1}	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	rel. Intensity
0_0^0	a_1	34769	0	100
$6a_1^1 16b_0^2$	a_1	34840	71	10
X		34848	79	12
$16b_0^2$	a_1	34908	139	45
$16a_0^1$	a_2	35092	323	36
$16b_0^4$	a_1	35114	345	20
$6a_1^0 12_0^1$	a_1	35163	394	22
$10a_0^1$	a_2	35180	411	26
$16b_0^2 16a_0^1$	a_2	35218	449	18
$6a_1^2$	a_1	35256	487	11
$16a_0^1 10a_0^1 6a_0^1$	a_1	35267	498	11
$6a_0^1$	a_1	35311	542	236
$X 6a_0^1$		35391	622	19
$6b_0^1$	b_2	35402	633	25
$16b_0^2 6a_0^1$	a_1	35441	672	94
$16b_0^2 6a_0^1 X$	b_2	35521	752	12
$16a_0^1 6a_0^1$	a_2	35624	855	18
V?		35678	909	12
12_0^1	a_1	35764	995	138

Tabelle 6.1: Schwingungen im S_1 Zustand von Pyridin

Schwingungen 6a und 12:

Die Intensitäten der Schwingungen $6a^1$ und 12^1 sind signifikant größer als die der übrigen Schwingungen. Dieser Intensitätsgewinn wurde durch eine Schwingungskopplung an den 1A_1 Grundzustand erklärt [Wu03]. Die Rechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigten einen starken Überlapp zwischen einer Geometrieänderung bei der Aktivierung des ersten angeregten Zustandes und den Schwingungen 6a und 12. Daher lässt sich die höhere Intensität der beiden Schwingungen ausreichend durch die Geometrieänderung entlang dieser beiden Schwingungen erklären. Diese Erklärung wird unterstützt durch die Messungen von Villa et al. [Vil88]. Diese Autoren haben ein Absorptionsspektrum des ersten

angeregten Zustandes bis 2000 cm^{-1} über den Ursprung aufgenommen. In ihrem Spektrum waren die Obertöne der Schwingung 6a und 12 mit hoher Intensität sichtbar, was auf eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingungen hindeutet. Eine mögliche Schwingungskopplung wird durch diese Argumentation aber nicht ausgeschlossen. Um zu überprüfen, ob es zu einer Schwingungskopplung kommt, wäre die Untersuchung von Pyridin mittels Präresonanz-Raman-Spektroskopie hilfreich. Eine solche Untersuchung ist noch nicht durchgeführt worden.

Schwingung 16b:

Für die Schwingung 16b wurde ein stark anharmonisches Verhalten und eine extreme Frequenzerniedrigung im ersten angeregten Zustand festgestellt. Die Frequenzen für die Schwingung 16b und ihre ersten Obertöne im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Jesson et al. [Jes72] haben die fünf Schwingungszustände des ersten angeregten Zustandes mittels einer Potentialfunktion der Form $V(x)=ax^2+bx^4$ gefittet.

Bezeichnung	S_0	S_1
16b	403	59
$16b^2$	807	138
$16b^3$		237
$16b^4$		347
$16b^5$		464

Tabelle 6.2: Frequenzen der 16b Schwingung im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand (aus [Jes72]).

Das resultierende Potential hat ein doppeltes Minimum mit einer Wallhöhe von 4 cm^{-1} . Da die Nullpunktsschwingungsenergie oberhalb dieser Barriere liegt, wird das Molekül als quasiplanar angesehen. Die Frequenzen der Schwingung 16b und ihrer Obertöne wurden von Jesson et al. [Jes72] mittels Absorptionsmessungen erhalten. Insbesondere die Frequenzen der Schwingungen $16b^1$, $16b^3$ und $16b^5$ wurden durch Beobachten von Sequenzbanden bestimmt. Aufgrund der Kühlung, die durch den Überschallstrahl, wie er in diesem Experiment verwendet wird, erzeugt wird, konnten diese Sequenzbanden in dem hier vorgestellten Spektrum nicht beobachtet werden.

Die Schwingungsprogressionen $16b^2$ und $16b^4$ sind mit relativ starker Intensität in dem REMPI-Spektrum zu beobachten. Aus Symmetriegründen, beide besitzen a_1 Symmetrie, ist ihr Erscheinen erlaubt. Nach dem Frank-Condon-Prinzip (Kapitel 2.2.1) kann ein starkes Auftauchen von Schwingungsprogressionen auf eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingung hindeuten. Daher ist dies ein erster Hinweis auf eine mögliche Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes. So eine Geometrieänderung kann zu einer Symmetriereduktion führen. Die Untersuchung, ob es zu so einer Änderung kommt, ist also von großem Interesse und soll im Weiteren eingehender untersucht werden.

Schwingungen 16a und 10a:

Probleme mit der Bezeichnung der Schwingungen 10a und 16a ergaben sich dadurch, dass sich ihre Frequenzen bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes stark erniedrigen. Die Schwingung 10a erniedrigt ihre Frequenz von 871 cm^{-1} im Grundzustand zu 411 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand. Für die Schwingung 16a ist die Frequenzerniedrigung nicht ganz so stark ausgeprägt, jedoch weichen die berechneten Frequenzen im ersten angeregten Zustand stark von den gemessenen Frequenzen ab (s. Tabelle 6.4). Die Frequenzverschiebung wurde durch Schwingungskopplung [Vil88] an einen angeregten Zustand 1B_2 erklärt.

Schwingung 6b:

Der Peak bei 633 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes konnte bis jetzt keiner Schwingung zugeordnet werden. Auf der Grundlage der MATI-Spektren über diesen Zustand und über die 6a Schwingung, ist es jetzt möglich, diesen Peak der Schwingung 6b zuzuordnen.

6.2.2 MATI-Spektrum über den Ursprung

Um einen tieferen Einblick in das molekulare System zu erhalten, wurden MATI-Spektren über die Zwischenzustände 0^0 , $16b^2$, $16b^4$, $10a^1$, $16a^1$, $6a^1$, $6b^1$, $16b^26a^1$ und 12^1 aufgenommen. Alle beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.

Der erste Schritt war die Aufnahme eines MATI-Spektrums über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes. Dies wurde zum einen gemacht, um den Ursprung des

ionischen Grundzustandes zu bestimmen und zum anderen, um erste Informationen über die beobachtbaren Schwingungen zu erhalten.

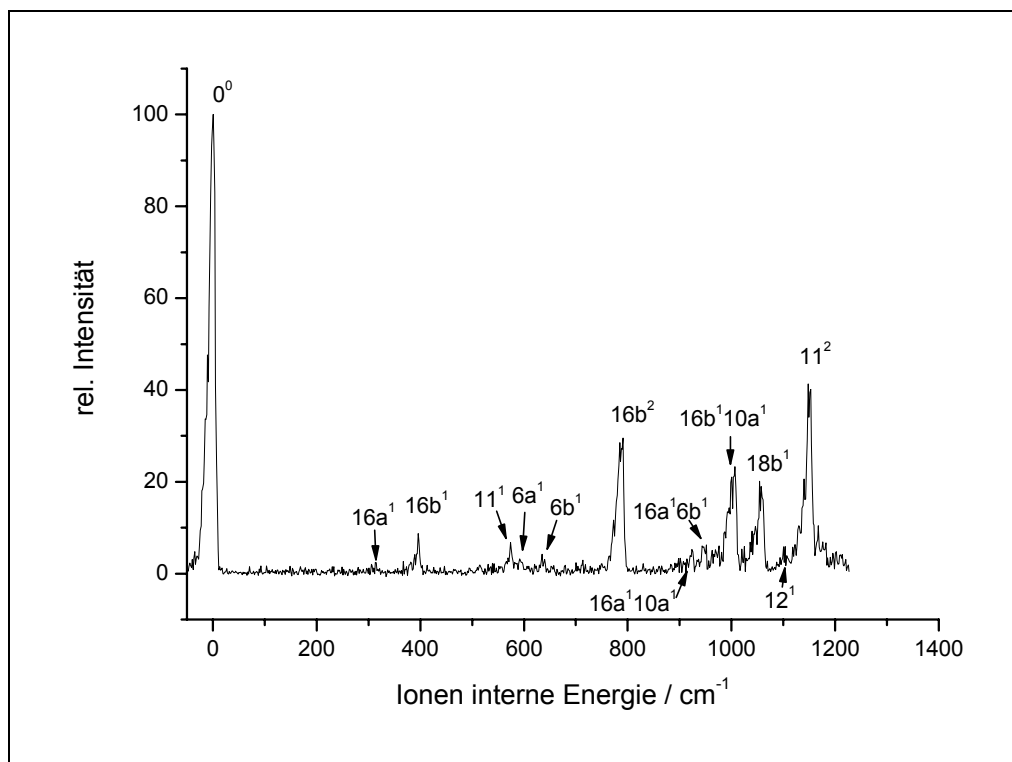


Abbildung 6-3: MATI-Spektrum von Pyridin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes

Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6-3 gezeigt. In Tabelle 6.3 sind die beobachteten Schwingungen mit ihren relativen Intensitäten aufgelistet.

Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie

Der Ursprung des ${}^2\text{B}_2$ Zustandes und damit die adiabatische Ionisierungsenergie liegt bei $74185 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9.1978 \pm 0.0008 \text{ eV}$). Der so bestimmte Wert für die Ionisierungsenergie ist der präziseste Wert, der bis jetzt gemessen wurde. Innes et al. [Inn88] haben einen Wert von 9.266 eV für die adiabatische Ionisierungsenergie veröffentlicht. Im Jahr 2003 haben Tsubouchi und Suzuki [Tsu03] die Energie einiger Rydbergzustände mittels Femtosekunden Elektronen Imaging bestimmt. Die Bestimmung der Energien erfolgte dabei unter zur Hilfenahme der Ionisationsenergie, die von Innes et al. veröffentlicht wurde. Da dieser Wert jedoch recht stark von dem hier bestimmten Wert abweicht, zeigt sich, wie wichtig eine genaue Bestimmung der Ionisationsenergie ist.

Bezeichnung	Symm.	ν/cm^{-1}	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	rel. Intensity
0_0^0	a_1	74185	0	100
$16a^1$	a_2	74499	314	2
$16b^1$	b_1	74580	395	7.9
11^1	b_1	74759	574	6.6
$6a^1$	a_1	74777	592	3
$6b^1$	b_2	74818	633	4
$16b^2$	a_1	74970	785/790	29
$16a^110a^1$	a_1	75109	924	4.8
$16a^16b^1$	b_1	75131	946	5.5
$16b^110a^1$	b_2	75183	998	22.8
$18b^1$	b_1	75185	1000/1007	19.7
12^1	a_1	75238	1053/1057	5
11^2	a_1	75332	1147/1152	40.9

Tabelle 6.3: Schwingungen im D_0 Zustand von Pyridin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.

Bezeichnung der Schwingungen im MATI-Spektrum über den Ursprung. Ein erster Hinweis für eine Geometrieänderung.

Neben dem Ursprung sind noch weitere Zustände im MATI-Spektrum über den Ursprung zu erkennen. Da die Intensitäten der beobachteten Schwingungen nicht so sind, wie man aus dem REMPI-Spektrum vermuten würde, ist eine sichere Bezeichnung der Schwingungen nur durch den Vergleich mit den MATI-Spektren über die zugehörigen Zwischenzustände möglich.

Ausgehend von dem REMPI-Spektrum wurde erwartet, Schwingungen mit a_1 Symmetrie, insbesondere die Schwingungen $6a$ und 12 , mit deutlicher Intensität in diesem Spektrum zu erkennen. Dies ist nicht der Fall. Die intensivsten Banden entsprechen Schwingungen der Symmetrie b_1 . Besonders die Schwingungen $16b^1$ und $16b^2$ gewinnen deutlich an Intensität. Dies kann als ein weiterer Hinweis für eine starke Geometrieänderung entlang dieser Schwingung angesehen werden.

Ein Signal bei 1057 cm^{-1} konnte nur durch Vergleich mit berechneten Frequenzen zugeordnet werden. Dieser Peak wurde der Schwingung $18a$ zugeordnet. Die berechnete Frequenz der $18a$ Schwingung beträgt 1076 cm^{-1} .

Ein weiteres Signal bei 574 cm^{-1} wurde der Schwingung 11 zugeordnet. In diesem Fall weichen berechnete Frequenz (744 cm^{-1}) und gemessene Frequenz jedoch recht stark von einander ab.

Aufspalten einiger Banden

Einige Schwingungen scheinen im ionischen Grundzustand in zwei Banden aufzuspalten (s. Tabelle 6.3). Eine mögliche Erklärung ist, dass dieses Aufspalten durch Effekte hervorgerufen wird, welche vergleichbar mit den beim Benzolkation auftretenden Effekten sind.

Beim Benzolkation kommt es aufgrund des Renner-Effektes [Sig] und des Jahn-Teller-Effektes [Die] zum Aufspalten einiger Linien.

Für eine genaue Untersuchung welche Effekte beim Pyridin zu einer Aufspaltung führen, ist aber eine bessere Auflösung nötig. Diese lässt sich aber nur durch das Verwenden von „Slicing Verfahren“ erreichen. Der Einsatz solcher Techniken und die folgende Untersuchung zu welchen Effekten es kommt, muss weiterführenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

6.2.3 MATI-Spektrum über die $16^2, 16b^4$ und $16b^26a^1$ Zustände. Zusammenbruch der „propensity rule“

Wenn es zu einer Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung kommt, erwartet man, dass sich dieses auch in den Spektren über die Schwingung $16b^2$ und $16b^4$ widerspiegelt. Beide Spektren zeigen eine signifikante Abweichung von der „propensity rule“.

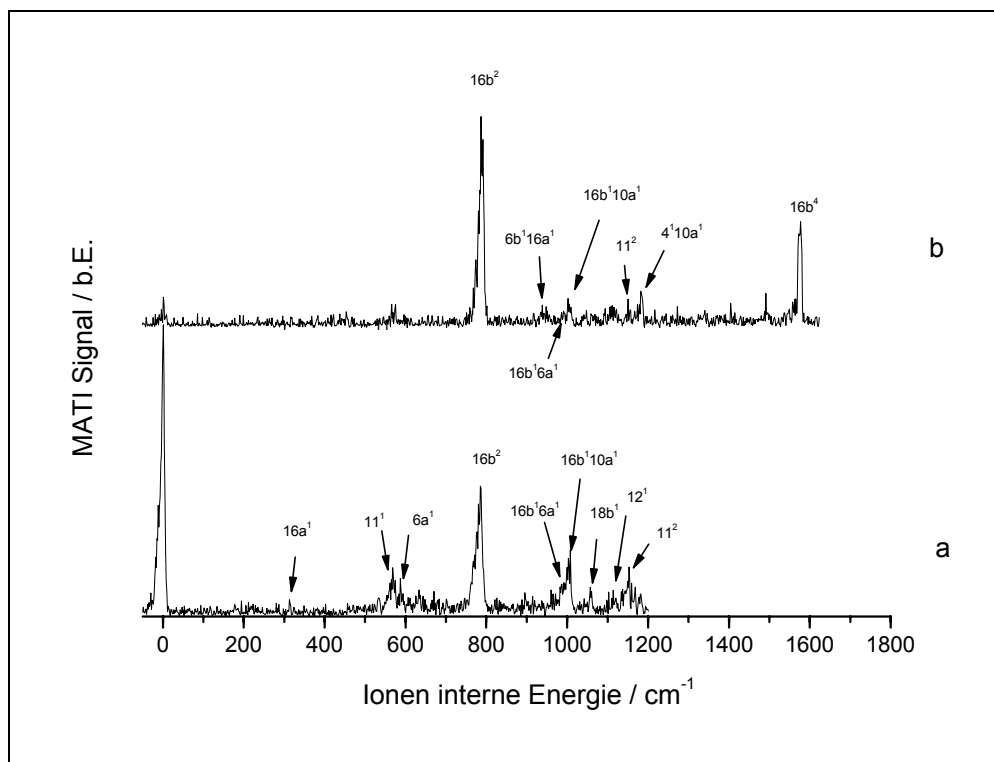


Abbildung 6-4: MATI-Spektren von Pyridin über a) $16b^2$ und b) $16b^4$.

Der intensivste Peak im Spektrum über die $16b^2$ Schwingung ist der Ursprung und im Spektrum über die $16b^4$ Schwingung ist der intensivste Peak die $16b^2$ Schwingung. Für dieses Verhalten sind zwei Erklärungen denkbar.

Eine mögliche Erklärung ist, dass es sich bei dem Peak 139 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes nicht wie vermutet um die Schwingung $16b^2$, sondern um den Ursprung des zweiten elektronisch angeregten Zustand $^1A_2(n\pi^*)$ handelt. In diesem Fall würde es nicht zu einem Zusammenbruch der propensity rule kommen, da der intensivste Peak im Spektrum dann, unter Einhaltung der „propensity rule“, dem Ursprung entspräche. Die Schwingung $16b^4$ wäre dann in Wahrheit die Schwingung $16b^2$ eines dieser beiden elektronisch angeregten Zustände.

Die Existenz zweier fast entarteter elektronischer Zustände wird durch die Rechnungen von Cai und Reimers [Cai00] gestützt. Diese Autoren haben unter anderem die Anregungsenergien der ersten drei Singulett und Triplett Zustände berechnet. Zum Einsatz kamen dabei EOM-CCSD, CASSCF, CIS, TDB3LYP und SAC-CI Verfahren mit unterschiedlichen Basisätzen. Die EOM-CCSD Rechnung ergaben, dass die ersten beiden $n\pi^*$ -Zustände energetisch entartet sind.

Des Weiteren haben Fluoreszenzlebensdauer-messungen, durchgeführt von Yamazaki et al. [Yam83] gezeigt, dass die Lebensdauern der Zustände $16b^2$ und $16b^26a^1$ ungefähr 1.3-1.4 mal größer sind als die anderen untersuchten Lebensdauern. Dies kann darauf hindeuten, dass es sich bei der Schwingung $16b^2$ um einen anderen elektronischen Zustand handelt.

Die Situation ist in gewisser Weise vergleichbar mit der im Pyridazin, wo die Bezeichnung eines Peaks bei 373 cm^{-1} oberhalb des Ursprunges des ersten angeregten Zustandes $^1B_1(n\pi^*)$ für lange Zeit ein schwieriges Problem darstellte. Innes et al. [Inn88] schlugen als Erklärung eine starke Schwingungskopplung an einen nahen elektronisch angeregten Zustand 1B_1 durch diese Schwingung, die sie als $16b^1$ kennzeichneten, vor. Ueda et al. [Ued81] und Ramson und Innes [Ram78] haben das Signal als den Ursprung dieses nahen elektronischen Zustandes 1B_1 gedeutet. Zeng et al. [Zen96] schlugen eine starke Schwingungskopplung an einen nahen 1A_2 Zustand vor und bezeichneten den Peak mit $6b^2$. Eine vierte mögliche Variante wurde von Fischer et al. [Fis00] gegeben. In diesem Fall wurde die 0^0 -Bande als Ursprung des 1A_2 Zustandes gedeutet und der Peak bei 373 cm^{-1} als Ursprung des 1B_1 Zustandes. In dem Fall von Pyridazin konnten Choi et al. [Cho04] mittels MATI-Spektroskopie zeigen, dass es sich bei diesem Peak um die $6b$ Schwingung des 1B_1 Zustandes handelt. Das MATI-Spektrum über diesen Zustand ergab, unter Einhaltung der propensity rule, ein starkes Signal, das eindeutig mit der Schwingung $6b$ im ionischen Grundzustand identifiziert werden konnte.

Im Gegensatz zur Situation im Pyridazin ist im Fall des Pyridins die propensity rule nicht erfüllt. Daher kann aus den Spektren nicht unmittelbar geschlossen werden, ob es sich bei dem betrachteten Zustand um den Ursprung eines zweiten elektronischen Zustandes oder eine Schwingung handelt.

Eine andere Erklärung für den Zusammenbruch der propensity rule ist, dass es zu einer starken Geometrieänderung im ersten angeregten Zustand entlang der $16b$ Schwingung kommt.

Das Auftreten solcher Störungen ist bei Azabenzolen wohl bekannt. Für den ersten angeregten Zustand von Pyridin haben CIS und TD-B3LYP Rechnungen, durchgeführt von Chachisvillis und Zewail [Cha99], eine imaginäre Frequenz für die Schwingung

16b geliefert. Dies haben sie als Hinweis auf eine Geometriestörung entlang dieser Schwingung gedeutet.

Mittels CASSCF Rechnungen haben Becucci et al. [Bec97] keine imaginäre Frequenz erhalten. Diese Tatsache deuteten sie so, dass es im ersten angeregten Zustand zu keiner Störung kommt. Cai und Reimers [Cai00] fanden, dass diese Folgerung nicht schlüssig sei, da der verwendete aktive Raum nicht stabil gegenüber Symmetrierniedrigungen war. „Broken symmetry“ CASSCF Rechnungen hingegen lieferten eine mögliche gestörte Geometrie.

Die Rechnungen, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, lieferten ebenfalls Hinweise für das Auftreten einer Geometriestörung in dem ersten angeregten Zustand. Mittels CIS berechnete Anregungsenergien ergaben für die gestörte Geometrie eine Energie von 4.37 eV, was in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Energie von 4.31 eV ist. Die berechnete Anregungsenergie für den ungestörten Fall liegt wesentlich höher bei 4.63 eV.

Die gestörte Geometrie zeigt auch einen deutlichen Überlapp mit einer Geometrieänderung entlang der 6a und 12 Schwingungen. Dies würde auch das starke Auftreten der Schwingungen 6a und 12 sowie deren Obertöne im Spektrum des ersten angeregten Zustandes erklären.

Ein weiterer Hinweis für eine Geometrieänderung entlang der 16b Schwingung ist das Auftreten der „out-of-plane“ Schwingungen 11, 16b und 4 mit Symmetrie b_1 bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes.

Die lange Fluoreszenzlebensdauer für die Schwingungen $16b^2$ und $16b^26a^1$ lässt sich auch durch eine Geometrieänderung entlang der 16b Schwingung erklären [Vil88]. Eine derartige Störung kann die Fluoreszenzquantenausbeute erhöhen, was zu einer Erniedrigung der Intersystem-crossing-Quantenausbeute führt und damit eine Erhöhung der Lebensdauer zur Folge hat.

Ebenso deutet das MATI-Spektrum über den $16b^26a^1$ Zustand (Abbildung 6-5 c) darauf hin, dass es sich bei dem Peak 139 cm^{-1} oberhalb des ersten angeregten Zustandes um die $16b^2$ Schwingung handelt. In diesem Spektrum ist, unter Einhaltung der propensity rule, der intensivste Peak die Schwingung $16b^26a^1$. Im Falle eines zweiten elektronisch angeregten Zustandes wäre die 6a Schwingung die intensivste beobachtbare Bande.

Aus den Ergebnissen der hier erhaltenen Spektren und den durchgeführten Rechnungen (Anregungsenergien und Frequenzen) wird darauf geschlossen, dass es im ersten angeregten Zustand zu einer Geometrieänderung entlang der 16b Schwingung kommt. Daraus resultiert eine nicht planare Geometrie, was eine Erniedrigung der Symmetrie zu C_s zur Folge hat.

Das Auftreten einer so starken Geometrieänderung hat zur Folge, dass das von Jesson et al. [Jes72] vorgeschlagene Potential der 16 Schwingung mit einem doppelten Minimum und einer Wallhöhe von gerade mal 4 cm^{-1} überdacht werden muß. Um eine solche Störung zu garantieren muß die Wallhöhe viel höher sein. Cai und Reimers [Cai00] haben Wallhöhen mittels verschiedener Verfahren berechnet. Dabei ergaben sich Werte zwischen 30 cm^{-1} und 110 cm^{-1} . Sie dachten, dass die Verfahren die Größe der Walltiefe überschätzen. Aber im Fall einer Geometrieänderung, wie sie hier vorgestellt wurde, sind diese Werte wesentlich realistischer als ein Wert von 4 cm^{-1} .

6.2.4 MATI-Spektren über die Zwischenzustände $6a^1$, $6b^1$ und 12^1

Um die Schwingungen 6a, 6b und 12 im ionischen Grundzustand zu identifizieren und um die Existenz einer Geometrieänderung entlang der Schwingungen 6a und 12 zu verifizieren, wurden MATI-Spektren über diese drei Zwischenzustände aufgenommen.

Der stärkste Peak im Spektrum über den $6a^1$ Zustand (Abbildung 6-5 a) erscheint bei 592 cm^{-1} und wird mit der Schwingung 6a im ionischen Grundzustand assoziiert. Ein weiterer Peak bei 637 cm^{-1} wurde als Schwingung 6b identifiziert. Kombinationsbanden von 6a und 6b mit den übrigen Fundamentalschwingungen sind in diesem Spektrum zu beobachten. Die Tatsache, dass der Ursprung nicht in diesem Spektrum auftaucht und das außer der 16a Schwingung die übrigen Schwingungen nur in Kombination mit der Schwingung 6a und 6b auftauchen, kann als ein Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der 6a Schwingung gedeutet werden. Diese Vermutung wird auch durch die durchgeführten Rechnungen unterstützt.

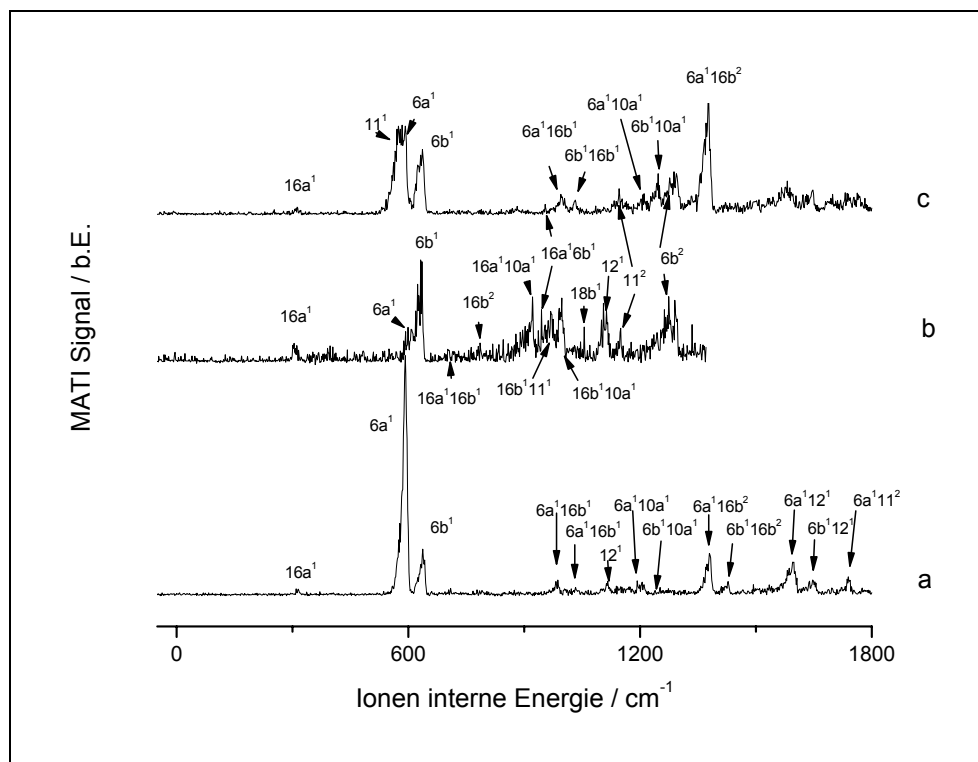


Abbildung 6-5: MATI-Spektren von Pyridin über a) $6a^1$, b) $6b^1$ und c) $6a^116b^2$

Im Spektrum über die $6b$ Schwingung (Abbildung 6-5 b) erscheint der stärkste Peak bei 637 cm^{-1} , welcher vorher schon als die Schwingung $6b$ im ionischen Grundzustand identifiziert wurde. Daher konnte hiermit die vorher getroffene Bezeichnung des Peaks bei 633 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes mit $6b$ verifiziert werden.

Das MATI-Spektrum über die 12^1 Schwingung des ersten angeregten Zustandes ist in Abbildung 6-6 dargestellt. Der intensivste Peak erscheint bei 1105 cm^{-1} und ist als die Schwingung 12^1 im ionischen Grundzustand identifiziert. Das Auftreten einer Vielzahl von Kombinationsbanden, die die Schwingung $16b$ enthalten, kann wiederum als Anzeichen dafür angesehen werden, dass es zu einer Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung kommt. Etwas erstaunlich ist, dass der Ursprung so deutlich in diesem Spektrum zu sehen ist, während die 12^1 Schwingung im Spektrum über den Ursprung so gut wie gar nicht sichtbar ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Geometrieänderung entlang der Schwingung 12 nicht so groß ist, wie die entlang der $6a$ Schwingung. Die durchgeführten Rechnungen unterstützen diese Vermutung. Nach den Rechnungen ist die Geometrieänderung entlang der $6a$ Schwingung am größten.

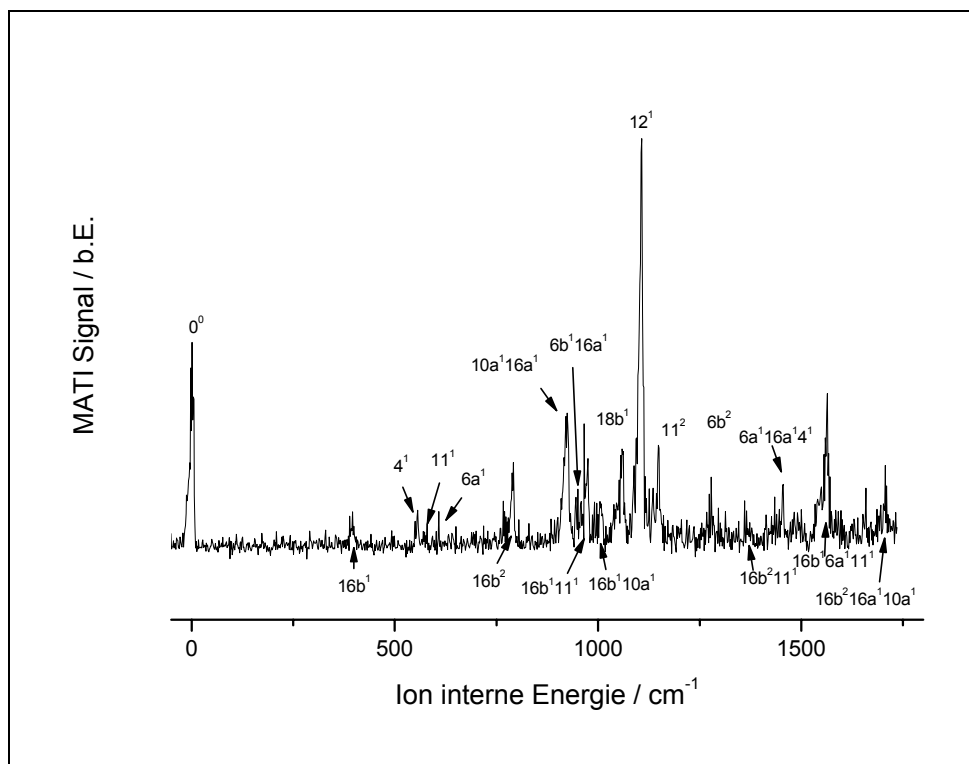


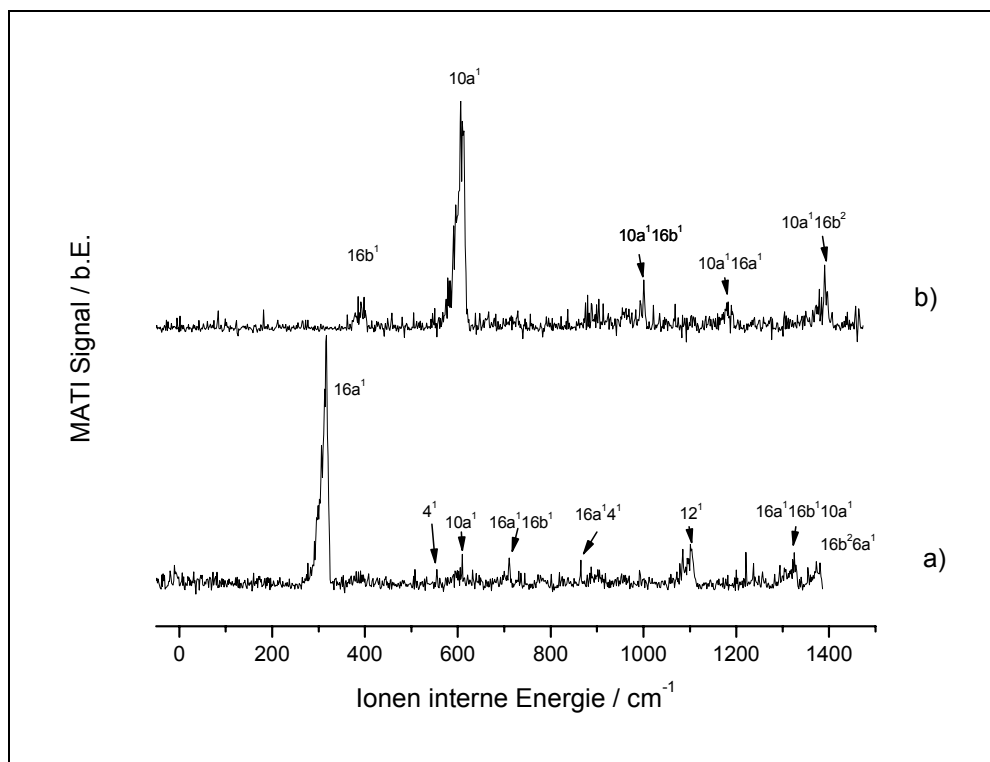
Abbildung 6-6: MATI-Spektrum von Pyridin über den 12^1 Zustand.

6.2.5 MATI-Spektren über die $10a$ und $16a$ Zustände

Die Bezeichnung der Schwingungen im ersten angeregten Zustand bei 323 cm^{-1} und 449 cm^{-1} ist in der Literatur kontrovers. Die neueste Bezeichnung wurde von Villa et al. [Vil88] gegeben. Sie bezeichneten diese Zustände als Mischzustände $16a^1 \dots 10a^1$ und $10a^1 \dots 16a^1$. Das Auftreten des Mischens wurde durch Schwingungskopplung an einen nahen elektronischen Zustand 1B_2 erklärt. Um die Bezeichnungen zu verifizieren, wurden die Spektren über diese beiden Zustände aufgenommen.

Der intensivste Peak in dem Spektrum über den Peak bei 323 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand (Abbildung 6-7a) erscheint bei 312 cm^{-1} im ionischen Grundzustand. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 316 cm^{-1} für die $16a$ Schwingung im ionischen Grundzustand.

Der intensivste Peak in dem Spektrum über den Peak bei 411 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand (Abbildung 6-7 b) erscheint bei 603 cm^{-1} im ionischen Grundzustand. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 585 cm^{-1} für die $10a$ Schwingung im ionischen Grundzustand.


 Abbildung 6-7: MATI-Spektren von Pyridin über a) $16a^1$ und b) $10a^1$

Durch Vergleich der MATI-Spektren über die beiden Peaks bei 323 cm^{-1} und 411 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand war es möglich, diese als die Schwingungen $16a$ und $10a$ zu identifizieren. Die Frequenzen für die beiden Zustände im ionischen Grundzustand konnten zum ersten Mal zu 312 cm^{-1} und 603 cm^{-1} bestimmt werden.

Bezeichnung	S_0		S_1		D_0	
	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.
$16a$	373	384	323	441	312	316
$10a$	871	901	411	623	603	585

 Tabelle 6.4: Gemessene und berechnete Frequenzen der Schwingungen $16a$ und $10a$.

Die berechneten und gemessenen Frequenzen für die beiden Schwingungen im Grundzustand, im ersten elektronisch angeregten Zustand und im ionischen Grundzustand sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

	Zwischenzustand im S ₁ -Zustand								
	0 ⁰	16b ²	16a ¹	16b ⁴	10a ¹	6a ¹	6b ¹	6a ¹ 16b ²	12 ¹
0 ⁰	0	0	0						0
16a ¹	314	314	314	315		314	313	314	
16b ¹	395				393		395		395
4 ¹									555
11	573	570	565/575					572	572
6a ¹	592	590				592	593	593	
10a ¹				610	610				610
6b ¹	634/640	636				637	635	631/638	
16a ¹ 16b ¹				709		709	707	710	
16b ²	785/790	785	785/790			785			791
16a ¹ 4 ¹				867					
10a ¹ 16a ¹	923						923		923
6b ¹ 16a ¹	949		936/948					951	
11 ¹ 16b ¹							968		965/974
6a ¹ 16b ¹		985	987			985		993	
10a ¹ 16b ¹	1000/1007	1000/1007	1007		1002	1002	1002	1002	1004
6b ¹ 16b ¹						1032		1030	
18b ¹	1054/1056	1057					1056		1055/1060
12 ¹	1102	1102		1102		1102/1114	1104/1114		1105
11 ²	1147/1152	1152	1151				1149	1147	1147
11 ¹ 6a ¹									
10a ¹ 4 ¹			1181		1179				
6a ¹ 10a ¹						1191/1202			
6b ¹ 10a ¹						1239/1252		1245	
6b ²							1274	1275	1275
							1292	1291	
16b ² 11 ¹				1324					
6a ¹ 11									1360
6a ¹ 16b ²						1372/1381		1375	
10a ¹ 16b ²					1391				
6b ¹ 16b ²						1428			
16b ¹ 11 ¹ 6a ¹									1561
16b ⁴			1577					1578	
6a ¹ 12 ¹						1594		1596	
6b ¹ 12 ¹						1637/1650		1645	
16b ² 10a ¹ 16a ¹									1708
6a ¹ 4 ²						1738		1738	

 Tabelle 6.5: Schwingungen im D₀ Zustand von Pyridin

Für den neutralen Grundzustand und ionischen Grundzustand stimmen berechnete und gemessene Frequenzen recht gut überein. Für den ersten angeregten Zustand treten recht starke Abweichungen auf. Diese Abweichungen werden auf die Tatsache zurückgeführt, dass die Frequenz der betrachteten Schwingung sich aufgrund von Duschinskii Rotation [Moc81] oder Schwingungskopplung [Vil88] erniedrigen, was nicht in der Rechnung berücksichtigt wird.

6.2.6 Theoretische Berechnungen

Um einen tieferen Einblick in die getroffenen Bezeichnungen und Beobachtungen zu gewinnen, wurden theoretische Berechnungen für den Grundzustand, den ersten angeregten Zustand und den ionischen Grundzustand durchgeführt. Für optimale Ergebnisse wurde die DFT Methode mit dem B3LYP Funktional und dem aug cc-pvtz Basissatz sowohl für den neutralen wie den ionischen Grundzustand durchgeführt. Für den ersten angeregten Zustand wurden CIS Rechnungen mit dem 6-311g++ Basissatz durchgeführt. Die berechneten Frequenzen für die verschiedenen Zustände zusammen mit den gemessenen Frequenzen sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

Offensichtlich stimmen die berechneten Frequenzen für den Grundzustand mit den von Beccuci et al. [Bec97] gemessenen Frequenzen gut überein. Dies garantiert, dass der verwendete Basissatz und die resultierende Geometrie als eine Referenz für die Berechnungen des ersten angeregten Zustandes und des ionischen Grundzustandes dienen können.

Für die Untersuchung, ob es zu einer Geometrieänderung entweder im ersten angeregten Zustand oder im ionischen Grundzustand kommt, wurden Geometrieoptimierungen mit unterschiedlichen Startgeometrien durchgeführt. Diese Geometrien wurden ausgewählt, indem das Molekül entlang der berechneten Eigenvektoren der out-of-plane Schwingungen 16a, 16b, 4 und 11 verschoben wurde.

Geometrie des ersten angeregten Zustandes:

Startet man die Geometrieoptimierung für den ersten angeregten Zustand mit einer planaren Geometrie, so ergibt sich eine imaginäre Frequenz für die 16b Schwingung. Startet man mit einer gestörten Geometrie, so erhält man nach der Optimierung eine stabile, gestörte Geometrie, bei der keine imaginäre Frequenz auftaucht.

Die Energieberechnungen für den ersten angeregten Zustand wurden unter der Verwendung verschiedener Theorien durchgeführt. Die beste Übereinstimmung ergab sich dabei unter Verwendung der CIS Methode mit dem 6-311g++ Basissatz. Die Energie für die ungestörte und die gestörte Geometrie betrugen dabei 4.63 eV und 4.37 eV. Der gemessene Wert beträgt 4.31 eV, was recht gut mit dem der gestörten Geometrie übereinstimmt. Unabhängig von der Wahl der Methode ist die Energie der gestörten Geometrie immer niedriger als die der ungestörten. Dies deutet daraufhin, dass es zu einer Geometriestörung im ersten angeregten Zustand kommt.

Für die gestörte Geometrie wurde der Überlapp zwischen der Geometrieänderung bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes und den Eigenvektoren der fundamentalen Schwingungen berechnet. Die Berechnung erfolgte mittels des Programms *geteigenvectors*, das in unserem Arbeitskreis von A. Gaber und S. Schweiger geschrieben wurde. Das Prinzip für die Berechnung ist in einer Arbeit von Kwon et al. [Kwo03] veröffentlicht worden. Neben einem Überlapp zwischen der Geometrieänderung und dem Eigenvektor der Schwingung 16b, zeigte sich auch ein noch stärkerer Überlapp mit den Eigenvektoren der Schwingungen 6a und 12.

Schwingungsfrequenzen im ersten angeregten Zustand:

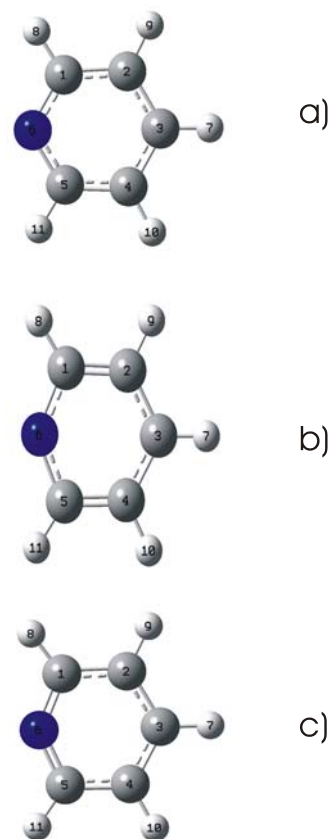
Deutliche Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen treten bei den Schwingungen 16a, 10a und 16b auf. Das Auftreten dieser Abweichungen lässt sich aber leicht erklären.

Für die Schwingungen 10a und 16a treten die Abweichungen aufgrund der Schwingungskopplung, die bei den Rechnungen nicht berücksichtigt werden, auf.

Die Abweichungen bei der Berechnung der Schwingung 16b sind aus den experimentell gefundenen Daten geradezu erwartet. Die Messungen ergaben für die 16b Schwingung ein Potential mit doppeltem Minimum. Den Frequenzberechnungen liegt ein harmonisches Potential zu Grunde, so dass eine Übereinstimmung eher im Widerspruch zu einem derart gestörten Potential stehen würde.

	$S_0 (C_{2v})$	$S_1 (C_{2v})$	$S_1(C_s)$	$D_0(C_{2v})$
R(1,2)	1.391	1.376	1.375	1.399
R(1,6)	1.334	1.373	1.374	1.306
R(1,8)	1.084	1.064	1.064	1.083
R(2,3)	1.388	1.403	1.403	1.390
R(2,9)	1.081	1.072	1.072	1.081
R(3,7)	1.082	1.069	1.068	1.082
A(2,1,6)	123.5	113.1	112.7	114.3
A(2,1,8)	120.3	126.7	126.7	125.2
A(6,1,8)	116.2	120.2	120.6	120.5
A(1,2,3)	118.5	121.7	121.2	118.9
A(1,2,9)	120.2	117.6	118.0	118.3
A(3,2,9)	121.3	120.7	120.6	122.8
A(2,3,4)	118.6	119.6	119.6	121.1
A(2,3,7)	120.7	120.2	120.1	119.5
A(1,6,5)	117.5	130.7	128.9	132.5
D(6,1,2,3)			-6.9	
D(6,1,2,9)	180	180	176.3	180
D(8,1,2,3)	180	180	174.3	180
D(8,1,2,9)			-2.5	
D(2,1,6,5)			22.5	
D(8,1,6,5)	180	180	-158.7	180
D(1,2,3,4)			-5.1	
D(1,2,3,7)	180	180	-179.1	180
D(9,2,3,4)	180	180	171.6	180
D(9,2,3,7)			-2.4	
D(2,3,4,5)			5.0	
D(2,3,4,10)	180	180	-171.6	180
D(7,3,4,5)	180	180	179.1	180
D(7,3,4,10)			2.4	
D(3,4,5,6)			6.9	
D(3,4,5,11)	180	180	-174.3	180
D(10,4,5,6)	180	180	-176.3	180
D(10,4,5,11)			2.5	
D(4,5,6,1)			-22.5	
D(11,5,6,1)	180	180	158.7	180

Tabelle 6.6: Berechnete Geometrien von Pyridin


Abbildung 6-8: Struktur von Pyridin
a) Grundzustand, b) erster angeregter Zustand und c) ionischer Grundzustand

Geometrie des ionischen Grundzustandes:

Unabhängig von der gewählten Startgeometrie ergibt sich bei der Geometrieoptimierung immer eine planare Geometrie der Punktgruppe C_{2v} . Die Geometrie ist der Geometrie des Grundzustandes sehr ähnlich. Es kommt jedoch zu einer Verkürzung der C-N-C Bindungen infolge der Ionisation. Die Ionisationsenergie wurde als Differenz der mittels DFT berechneten Energien des Ions und des neutralen Moleküls zu 9.06 eV berechnet. Dies ist in recht guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 9.19 eV, woraus geschlossen werden kann, dass die berechnete Struktur die Realität recht gut widerspiegelt.

Schwingungsfrequenzen im ionischen Grundzustand:

Die berechneten Frequenzen stimmen im Allgemeinen recht gut mit den gemessenen Frequenzen überein. Abweichungen treten bei den Schwingungen 6a und 6b auf. Während die gemessene Frequenz der Schwingung 6a kleiner ist als die der 6b Schwingung, ist dies im berechneten Fall gerade umgekehrt. Es wurden verschiedene Funktionale mit Basissatz 6-31g verwendet, um zu überprüfen, ob andere Funktionale bessere Ergebnisse liefern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Unabhängig von der Wahl des Funktionalen ist die Frequenz der Schwingung 6a immer größer als die der 6b Schwingung.

Schwingung	Funktional						
	LSDA	B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	PBEPBE	PBE1PBE	HCTH
6a	632	646	644	647	628	647	645
6b	576	616	613	619	583	619	602

Tabelle 6.7: Berechnete Frequenzen der Schwingungen 6a und 6b für verschiedene Funktionale

Im nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit der Frequenzen von dem verwendeten Basissatz überprüft. Dazu wurden Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen mit dem B3LYP Funktional und verschiedenen Basissätzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tabelle 6.8 aufgelistet. Aber auch in diesem Fall ist die Frequenz der Schwingung 6a immer größer als die der Schwingung 6b.

Schwingung	Basissatz				
	Sto-3g	3-21g	6-31g	6-311g	cc-pvtz
6a	616	654	646	647	631
6b	600	627	616	617	592

Tabelle 6.8: Berechnete Frequenzen der Schwingungen 6a und 6b für verschiedene Basissätze

Berechnet man die Frequenzen der Schwingungen nach dem HF-Verfahren für die mit dem B3LYP Funktional und dem Basissatz aug cc-pvtz optimierte Geometrien, so

ergibt sich, dass die Frequenz für die 6a Schwingung kleiner ist als die der 6b Schwingung.

Aus den Rechnungen und Messungen wird geschlossen, dass das Pyridinkation zur Punktgruppe C_{2v} gehört. Die Abweichungen bei den DFT Rechnungen können nicht eindeutig geklärt werden.

Mode	Symm.	$^1A_1 (S_0)$		$^1B_1 (S_1)$		$^2B_2 (D_0)$	
		Exp. ^a	DFT(C_{2v})	Exp	CIS(C_s)	Exp.	DFT(C_{2v}) ^a
6a	A_1	601	617	542	620	592	631
1	A_1	991	1012		990		974
12	A_1	1032	1050	995	1067	1105	1026
18a	A_1	1072	1095		1120	1057	1076
9a	A_1	1218	1241		1269		1172
19a	A_1	1483	1516		1527		1446
8a	A_1	1584	1623		1601		1523
20a	A_1	3030	3171		3376		3179
13	A_1	3073	3148		3337		3191
2	A_1	3094	3194		3421		3206
<hr/>							
6b	B_2	652	670	633	672	635	592
18b	B_2	1079	1078		1103		1071
15	B_2	1143	1169		1163		1174
3	B_2	1227	1282		1393		1323
14	B_2	1362	1389		1293		1469
19b	B_2	1442	1474		1479		1259
8b	B_2	1581	1618		1690		1604
7b	B_2	3042	3146		3333		3173
20b	B_2	3087	3186		3413		3202
<hr/>							
16a	A_2	373	384	323	441	314	316
10a	A_2	871	901	411	623	610	584
17a	A_2	966	1014		1016		983
<hr/>							
16b	B_1	406	421	60 ^b	182	395	405
11	B_1	703	722		720	573	744
4	B_1	747	767		653	555	559
10b	B_1	941	967		837		928
5	B_1	1007	1025		1078		1018

Tabelle 6.9: Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyridin

6.2.7 Zusammenfassung

Das Pyridin Kation konnte zum ersten Mal schwingungsaufgelöst untersucht werden. Dabei konnten alle bis auf zwei beobachteten Schwingungen eindeutig zugeordnet werden. Da Pyridin eine große Bedeutung in biochemischen Komponenten hat, ist eine

^a Aus [Bec97]

genaue Kenntnis der Schwingungsfrequenzen im ionischen Grundzustand von großem Interesse, um das photophysikalische Verhalten bei Aktivierung zu verstehen.

Aus den gemessenen Spektren konnte die adiabatische Ionisationsenergie von Pyridin zu 9.1978 ± 0.0008 eV bestimmt werden. Dies ist der präziseste Wert, der bis jetzt gemessen werden konnte. Bis jetzt war der genaueste Wert 9.26 eV, welcher noch eine recht große Fehlerbreite aufzeigt. Da die Ionisationsenergie eine wichtige Größe, z.B. zum Berechnen thermodynamischer Größen, ist, ist die genaue Bestimmung von fundamentalem Interesse.

Die Geometrie von Pyridin im ionischen Grundzustand konnte geklärt werden. Es handelt sich dabei um eine planare Geometrie, die zur Punktgruppe C_{2v} gehört.

Es konnte gezeigt werden, dass es im ersten angeregten Zustand zu einer Geometriestörung entlang der 16b Schwingung kommt. Diese Störung ist dabei viel größer als bis jetzt vermutet, so dass es zu einer nicht planaren Gleichgewichtsgeometrie im ersten angeregten Zustand kommt. Dies hat eine Symmetriereduktion zu C_s zur Folge. Zusätzlich tritt eine Geometrieänderung entlang der Schwingung 6a und 12 auf.

Die Bezeichnung der Schwingungen 16a und 10a, die für eine Schwingungskopplung zwischen dem 1B_1 und dem 1B_2 Zustand verantwortlich sind, konnte eindeutig geklärt werden.

Da Pyridin als ein Modellmolekül zur Untersuchung von theoretischen Konzepten wie Schwingungskopplung dient, sind diese Ergebnisse von besonderem Interesse.

Die Erkenntnis, dass es zu einer Geometriestörung im ersten angeregten Zustand kommt, ist auch von dem Standpunkt der Geometrieoptimierung mittels verschiedener Verfahren von einiger Bedeutung. Während aus CIS Rechnungen direkt folgt, dass es sich bei der planaren Geometrie nicht um die Minimumsstruktur handelt, folgt aus CASSCF Rechnungen, die im allgemeine genauer sind, dass es sich bei der planaren Geometrie um eine Minimumsstruktur handeln könnte.

6.3 Pyrimidin

6.3.1 REMPI-Spektrum des S_1 $^1B_1(n\pi^*)$ Zustandes von Pyrimidin

Der erste Schritt in der Untersuchung war die Aufnahme eines (1+1')-REMPI-Spektrums des ersten angeregten Zustandes (Abbildung 6-9). Hierbei wurde die Wellenlänge des Anregungslasers im Bereich von 308 nm bis 324 nm durchgestimmt, während die Wellenlänge des zweiten Lasers konstant auf 223 nm eingestellt wurde.

Der Ursprung des S_1 -Zustandes liegt klar erkennbar bei 31076 cm^{-1} , was in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 31073 cm^{-1} , gemessen von Sato et al. [Sat98], ist. Die Frequenzen und relativen Intensitäten der beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 6.10 aufgelistet.

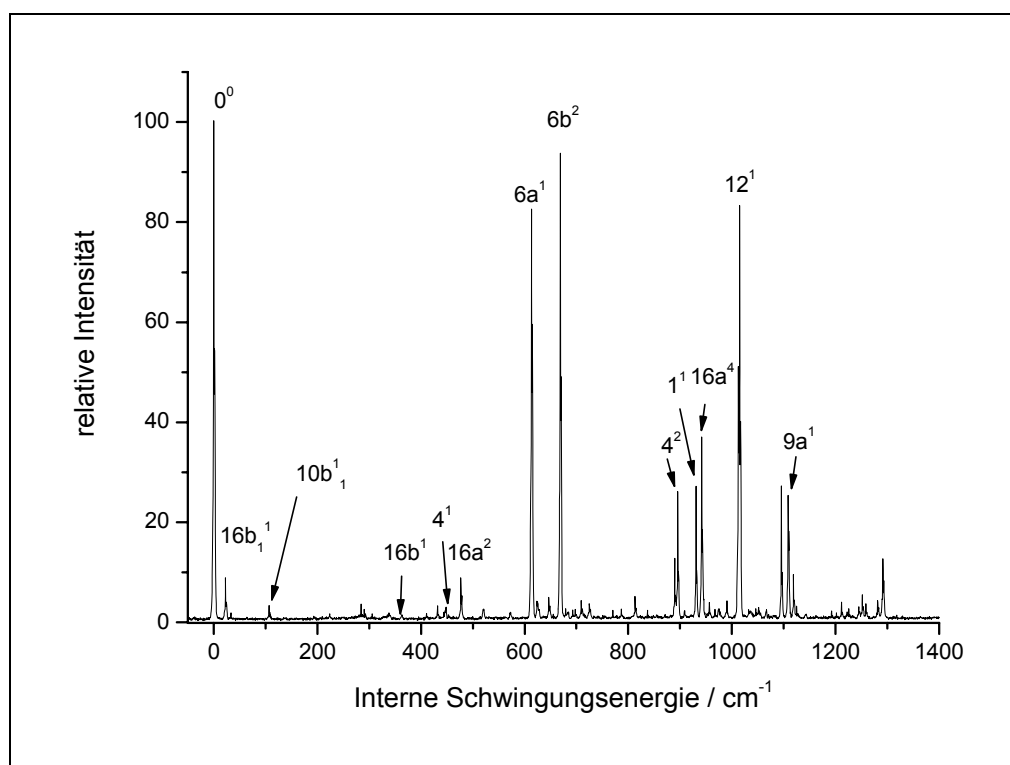


Abbildung 6-9: REMPI Spektrum des S_1 Zustandes von Pyrimidin

Schwingungen 6a¹ und 6b²:

Die Schwingung 6b erniedrigt ihre Frequenz von 621 cm⁻¹ auf 334 cm⁻¹ im ersten angeregten Zustand. Diese Frequenzerniedrigung wurde von Fischet et al. [Fis03] durch eine starke Schwingungskopplung an einen nahen ¹A₂ Zustand gedeutet. Diese starke Kopplung kann eine Symmetrierniedrigung zur Folge haben. Fischer et al. haben verschiedene Rechnungen durchgeführt, um die Potentialform für die 6b Schwingung zu bestimmen. EOM-CCSD und TD-B3LYP Rechnungen haben ein Potential mit doppeltem Minimum für die 6b Schwingung vorausgesagt, während EOM-CCSD(T) und CASPT2 Rechnungen zu einem Potential mit einfachem Minimum führten. Des Weiteren stehen die Schwingungen 6a¹ und 6b² in Fermiresonanz [Fis03].

Sequenzbanden 16b₁¹ und 10b₁¹

Die Peaks bei 23 cm⁻¹ und 106 cm⁻¹ wurden von Fischer et al. [Fis03] als die Sequenzbanden 16b₁¹ und 16b₂² bezeichnet. Nach dieser Bezeichnung wäre die Schwingung 16b stark anharmonisch, was auf eine gestörte Struktur, ähnlich der im Pyridin, hindeuten kann.

Die Bezeichnung des Peaks bei 23 cm⁻¹ mit 16b₁¹ konnte durch Aufnahme eines MATI-Spektrums über diesen Zustand bestätigt werden. Der Peak bei 106 cm⁻¹ wurde auf Grundlage des MATI-Spektrums über diesen Zustand der Sequenzbande 10b₁¹ zugeordnet.

Für beide Schwingungen kommt es zu einer Frequenzerhöhung beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Diese Frequenzerhöhung lässt sich durch eine Kopplung an den ¹A₁ Grundzustand erklären.

Schwingung 4

Eine Geometrieänderung entlang der Schwingung 4 kann auch zu einer „boat distortion“ führen. Fischer et al. [Fis03] haben Rechnungen für die Potentialform dieser Schwingung sowohl für den ersten angeregten Singulett- als auch den Triplett-Zustand durchgeführt. Für den Singulett-Zustand ergaben die Rechnungen ein Potential mit einfachem Minimum, während sie für den Triplett-Zustand ein Potential mit doppeltem Minimum voraussagten. Da vermutet wird, dass die Struktur von Pyrimidin in den beiden Zuständen sehr ähnlich ist, ist eine Untersuchung der 4 Schwingung von großem Interesse.

Bezeichnung	Symm.	ν/cm^{-1}	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.
$16a_1^1$	a_2	30917	-159	
0^0	a_1	31076	0	100
$16b_1^1$	b_1	31099	23	8.9
$10b_1^1$	b_1	31183	107	3.3
$16b_0^1$	b_1	31439	363	1.4
4_0^1	b_1	31523	447	2.9
$16a_0^2$	a_1	31552	476	8.8
$6a^1$	a_1	31689	613	82
$6b^2$	a_1	31744	668	93
4^2	a_1	31971	895	25
1^1	a_1	32006	930	25
$16a^4$	a_1	32017	941	36
12^1	a_1	32090	1014	83
$9a^1$	a_1	32184	1108	25

Tabelle 6.10: Schwingungen im S_1 Zustand von Pyrimidin

Schwingung 16a

Für die Schwingung 16a ergibt sich eine starke Frequenzerniedrigung von 394 cm^{-1} im Grundzustand auf 238 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand. Diese Frequenzerniedrigung wurde von Fischer et al. [Fis03] mittels Schwingungskopplung an einen elektronisch angeregten 1B_2 Zustand gedeutet.

6.3.2 MATI-Spektrum über den Ursprung

Das Pyrimidinkation ist von Sato et al. [Sat98] mittels ZEKE-Spektroskopie untersucht worden. Dabei wurden jedoch nur Spektren über den Ursprung und die starken Schwingungen $6a^1$, $6b^2$, $9a^1$, 12^1 und 1^1 mit a_1 Symmetrie aufgenommen. Um einen tieferen Einblick in das molekulare System zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich MATI-Spektren über die Zwischenzustände $16a^1$, $16a^2$, $16a^4$, $16b^1$, $10b^1$, 4^1 und 4^2 aufgenommen. Alle beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 6.12 aufgelistet.

Der erste Schritt war die Aufnahme eines MATI-Spektrums über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6-10 gezeigt. In Tabelle 6.11 sind die beobachteten Schwingungen mit ihren relativen Intensitäten aufgelistet.

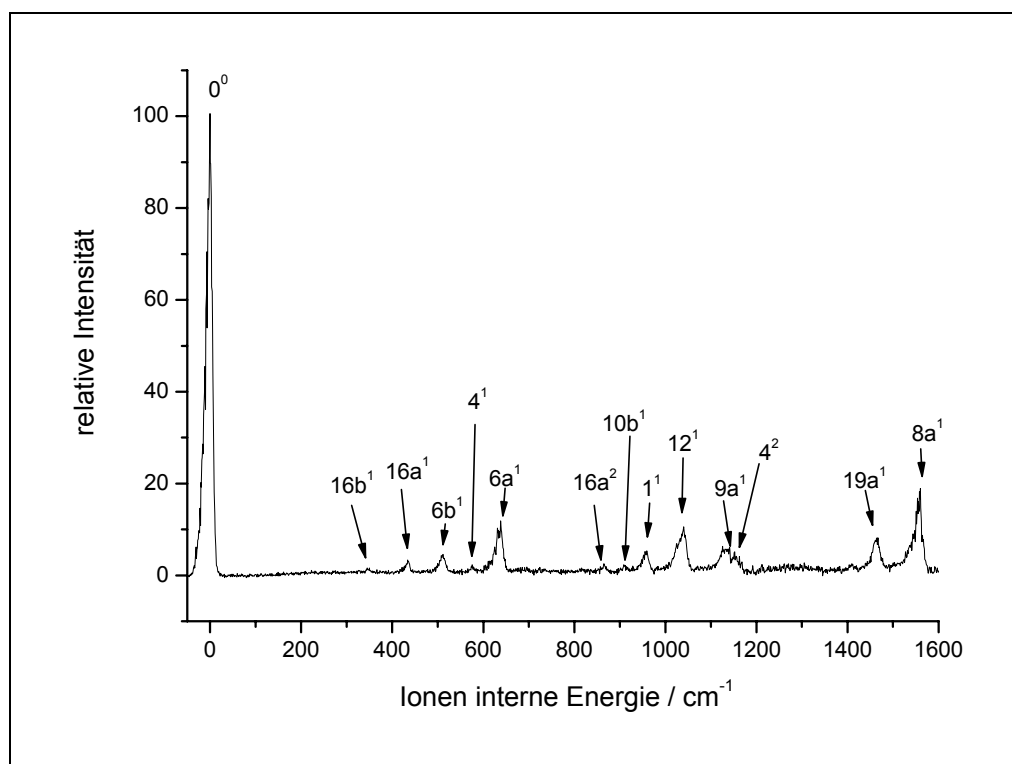


Abbildung 6-10: MATI Spektrum über den Ursprung des S_1 Zustandes von Pyrimidin

Bezeichnung	Sym	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.
0^0	a_1	0	100
$16b^1$	b_1	345	1.5
$16a^1$	a_2	429	3.3
$6b^1$	b_2	511	4.5
4^1	b_1	575	2.2
$6a^1$	a_1	636	11.7
$16a^2$	a_1	863	2.4
$10b^1$	b_1	913	2.2
1^1	a_1	956	5.3
12^1	a_1	1038	10.4
$9a^1$	a_1	1127	6
4^2	a_1	1151	5.1
$19a^1$	a_1	1436	7.6
$8a^1$	a_1	1554	18.4

Tabelle 6.11: Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrimidin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.

Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie

Der Ursprung des 2B_2 Zustandes und damit die adiabatische Ionisationsenergie ergibt sich zu $75263 \pm 4.5 \text{ cm}^{-1}$ ($9.3315 \pm 0.0006 \text{ eV}$). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von Sato et al. [Sat98] gemessenen Wert von $75261 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Es ist zu bemerken, dass die erreichte eine der besten Auflösungen ist, die in der MATI-Spektroskopie ohne Verwendung von „Slicing Mechanismen“ zu erreichen ist.

Bezeichnung der Schwingungen im MATI-Spektrum über den Ursprung

Im Gegensatz zum MATI-Spektrum über den Ursprung von Pyridin, können die meisten der beobachteten Banden schnell, wie aus dem REMPI-Spektrum erwartet, den Schwingungen $16b^1$, $6a^1$, 4^1 , 12^1 und $9a^1$ zugeordnet werden. Die Zuordnung der Schwingungen $19a^1$ und $8a^1$ folgt der von Sato et al. [Sat98] getroffenen Bezeichnung.

Die Schwingungen 4^1 , $10b^1$ und 4^2 wurden von Sato et al. nicht beobachtet und konnten hier zum ersten Mal identifiziert werden.

Weiterhin haben Sato et al. gesagt, dass es zu einer Intensitätssteigerung bei der Schwingung $16b$ bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes kommt. Hier zeigt sich jedoch, dass die Intensität der Schwingung $16b$ im ersten angeregten Zustand und im ionischen Zustand gleich ist. Die unterschiedliche Interpretation, lässt sich dadurch begründen, dass Sato et al. die $16b$ Schwingung im ersten angeregten Zustand nicht identifizieren konnten, was sich durch eine geringere Auflösung ihres REMPI-Spektrums erklären lässt.

Für die Schwingungen $16a$ und $6b$ lässt sich, analog zu der Interpretation von Sato et al., ein deutlicher Intensitätsgewinn bei Anregung des ionischen Grundzustandes erkennen. Dies wurde von ihnen als ein Indiz für das Auftreten einer möglichen „boat distortion“ im ionischen Grundzustand angesehen. Daher liegt ein Schwerpunkt der folgenden Untersuchung auf einer genaueren Betrachtung dieser beiden Schwingungen.

6.3.3 MATI-Spektren über die Schwingungen $6a^1$ und $6b^2$. Geometrieänderung entlang der $6b$ Schwingung ?

Wenn es zu einer Geometrieänderung bei Aktivierung von Pyrimidin kommt, so sollte sich dieses auch in den MATI-Spektren über andere Zwischenzustände niederschlagen. Daher wurden MATI-Spektren über die $6a^1$ (Abbildung 6-11a) und $6b^2$ (Abbildung 6-11b) aufgenommen. In beiden Spektren ist die „propensity rule“ erfüllt.

Aber die Tatsache, dass im Spektrum über die $6b^2$ Schwingung die Schwingungen $6b^1$ und $6b^2$ mit fast gleicher Intensität zu beobachten sind, kann als ein weiterer Hinweis darauf gedeutet werden, dass es bei dem Übergang vom ersten angeregten Zustand zum ionischen Grundzustand zu einer Änderung der Geometrie in Richtung der $6b$ Schwingung kommt. So eine Geometrieänderung wird auch von den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen vorausgesagt. Bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes kommt es zu einer Stärkung der N-C-N Bindungen. Diese Änderung steht im Überlapp mit dem Eigenvektor der $6b$ Schwingung. Bei weiterer Aktivierung des ionischen Grundzustandes relaxieren die Bindungen wieder und das Ion kehrt in eine Geometrie, die ähnlich der des neutralen Grundzustandes ist, zurück.

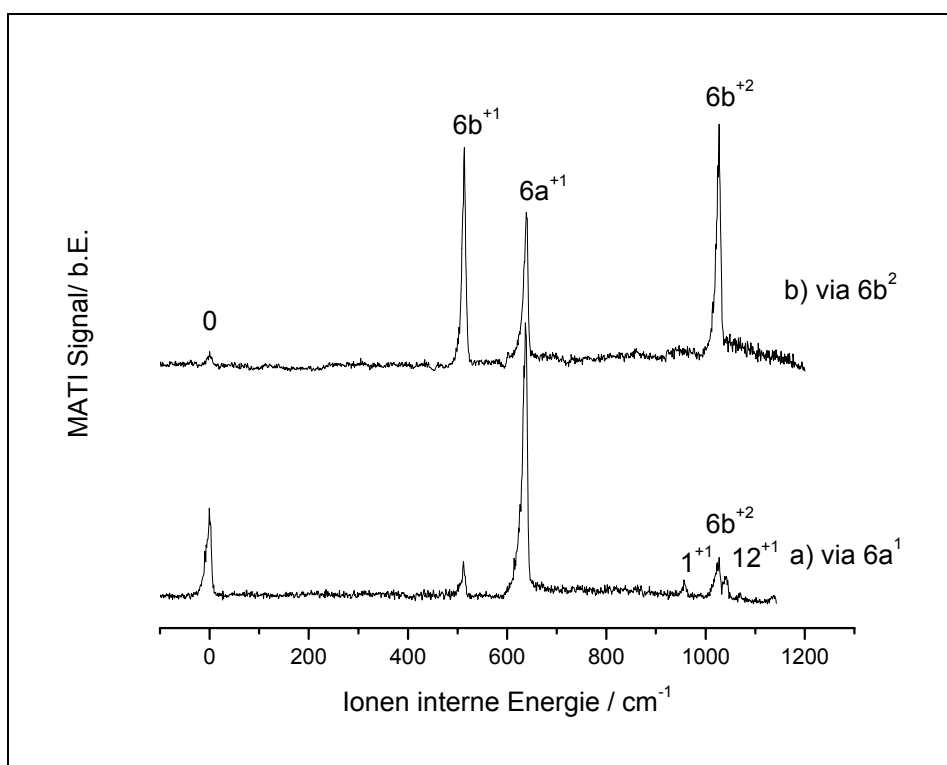


Abbildung 6-11: MATI Spektren über den a) $6a^1$ und b) $6b^2$ Zustand von Pyrimidin.

Die Frequenzen der Schwingung $6b^1$ und $6b^2$ betragen im ionischen Zustand 512 cm^{-1} und 1023 cm^{-1} . Es ist also nur eine kleine Anharmonizität im ionischen Grundzustand zu erkennen, woraus folgt, dass das Potential im ionischen Grundzustand ein einfaches Minimum aufweist.

Ob das Potential im ersten angeregten Zustand ein doppeltes Minimum aufweist, kann nicht definitiv ausgeschlossen werden. Nach den Ergebnissen der Messungen wird

jedoch vermutet, dass es im ersten angeregten Zustand zu einer Geometrieänderung kommt, die einen Überlapp mit der $6b$ Schwingung aufweist, ohne zu einer Symmetriereduktion zu führen. Würde in dem ersten angeregten Zustand ein Potential mit doppeltem Minimum vorliegen, so würde man erwarten, dass sich dieses stärker im Spektrum über die $6b^2$ Schwingung niederschlägt. Auch deuten die Ergebnisse der Rechnungen daraufhin, dass es zwar zu einer solchen Geometrieänderung kommt, die Symmetrie dabei jedoch beibehalten wird. Für eine genauere Untersuchung wäre es nötig, die Frequenz der $6b^1$ Schwingung im ersten angeregten Zustand zu kennen. Die Schwingung $6b^1$ lässt sich jedoch im Spektrum des ersten angeregten Zustandes nicht erkennen. Das die Schwingung $6b^1$ im ersten angeregten Zustand nicht zu beobachten ist, ist auch im Einklang damit, dass das Molekül seine C_{2v} Symmetrie beibehält.

6.3.4 MATI-Spektren über die Schwingung $16a^1$ und $16a^2$. Geometrieänderung entlang der $16a$ Schwingung ?

Eine Änderung entlang der $16a$ Schwingung hätte, ähnlich der Änderung entlang der $16b$ Schwingung beim Pyridin, eine „boat distortion“ zur Folge. Ob so eine Änderung auftritt, ist daher von großem Interesse. Für eine genauere Untersuchung wurden daher Spektren über die Schwingungen $16a^1$ (Abbildung 6-12 a) und $16a^2$ (Abbildung 6-12 b) aufgenommen. Für beide Spektren ist die propensity rule eindeutig erfüllt, was dazu führt, dass die einzigen deutlichen Signale die $16a^1$ und entsprechend die $16a^2$ Schwingungen sind.

Im Gegensatz zum Spektrum über die $6b^2$ Schwingung, wo die Schwingung $6b^1$ und $6b^2$ mit annähernd gleicher Intensität zu beobachten sind, deuten diese Spektren klar darauf hin, dass es zu keiner Geometrieänderung entlang der $16a$ Schwingung kommt.

Eine Erklärung für das starke Auftreten der $16a$ Schwingung in dem Spektrum über den Ursprung, kann eine mögliche Schwingungskopplung an einen nahen elektronischen Zustand mit B_1 Symmetrie sein.

Zusätzlich dazu, dass eine Geometrieänderung entlang der $16a$ Schwingung ausgeschlossen werden konnte, war es das erste Mal möglich, die Zuordnung der Schwingungen $16a^1$ und $16a^2$ im ersten angeregten Zustand zu bestätigen. Die Frequenz der $16a^2$ Schwingung im ionischen Grundzustand konnte das erste Mal bestimmt werden. Die Frequenzen der beiden Schwingungen betragen im ersten angeregten Zustand 238 cm^{-1} und 476 cm^{-1} . Im ionischen Grundzustand ergeben sie sich zu

433 cm^{-1} und 866 cm^{-1} . Aus diesen Werten kann man erkennen, dass sich die Schwingung in beiden Zuständen harmonisch verhält. Daraus kann man folgern, dass das Potential der 16a Schwingung sowohl im ersten angeregten Zustand, als auch im ionischen Grundzustand nur ein einfaches Minimum aufweist.

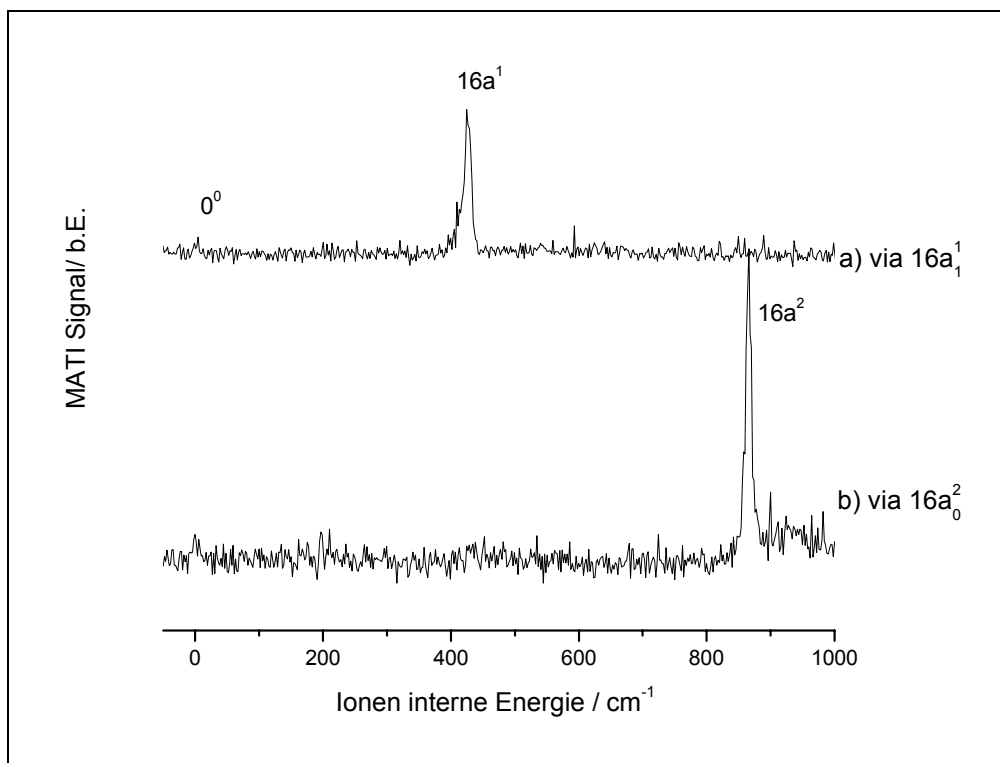


Abbildung 6-12: MATI Spektren über den a) 16a¹ und b) 16a² Zustand von Pyrimidin.

6.3.5 Mati-Spektren über die Zustände 16b und 4. Geometrieänderung entlang der Schwingungen 16b und 4 ?

Weitere mögliche Schwingungen die zu einer „boat distortion“ führen können, sind die Schwingungen 4 und 16b. Daher ist eine sichere Bezeichnung dieser Schwingungen nötig.

Wie schon erwähnt, wurden die beiden Peaks bei 22 cm^{-1} und 106 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes von Fischer et al. [Fis03] den Sequenzbanden 16b₁¹ und 16b₂² zugeordnet. Diese Zuordnung hätte ein stark anharmonisches Verhalten der 16b Schwingung zur Folge.

Das MATI-Spektrum (Abbildung 6-13 a) über den Peak bei 22 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes zeigt ein starkes Signal bei 345 cm^{-1} , welches eindeutig der Schwingung 16b im ionischen Zustandes zugeordnet werden konnte.

Durch Betrachten des MATI-Spektrums (Abbildung 6-14) über den Peak bei 107 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes konnte die Frequenz des Zwischenzustandes zu 801 cm^{-1} bestimmt werden.

Der intensivste Peak in diesem MATI-Spektrum erscheint bei 915 cm^{-1} . Verglichen mit den berechneten Frequenzen der Schwingungen im ionischen Grundzustand, ist eine Bezeichnung dieses Peaks mit $10b^1$ (berechnet 942 cm^{-1}) möglich. Daher ist eine Möglichkeit den Peak bei 107 cm^{-1} mit der Sequenzbande $10b_1^1$ zu bezeichnen. Dies würde zu einer Frequenz der Schwingung $10b$ von 694 cm^{-1} im Grundzustand führen. Sbrana et al. [Sbr73] haben für die Schwingung $10b$ im Grundzustand eine Frequenz von 719 cm^{-1} vorgeschlagen. Die Abweichung zu 694 cm^{-1} ist aber zu groß, um dies auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Jedoch haben sie einen Peak bei 701 cm^{-1} nicht zuordnen können. Es ist möglich, diesen Peak als die Schwingung $10b$ umzubenennen. Folgt man der von Fischer et al. vorgeschlagenen Bezeichnung des Peaks mit $16b_2^2$, so müsste dieser bei 113 cm^{-1} erscheinen. Die Frequenz im Grundzustand beträgt 688 cm^{-1} für $16b^2$ Schwingung und die Differenz zwischen 801 cm^{-1} und 688 cm^{-1} beträgt 113 cm^{-1} . Eine mögliche Bezeichnung des Peaks bei 107 cm^{-1} mit $16b_2^2$ ist daher nicht ausgeschlossen.

Betrachtet man jedoch die in diesem Spektrum auftretenden Schwingungen, so würde diese Bezeichnung zu einer Verletzung der „propensity rule“ führen, da die stärkste Schwingung die $10b$ Schwingung und nicht die $16b^2$ Schwingung ist. Dies wäre in Übereinstimmung mit einer Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung. Bei der Verletzung der „propensity rule“ würde man aber eher erwarten das ein Oberton der $16b$ Schwingung oder der Ursprung mit maximaler Intensität auftaucht und nicht eine völlig andere Schwingung. Des Weiteren würde man bei einer so starken Verletzung der „propensity rule“ erwarten, dass die $16b$ Schwingung auch stärker im MATI-Spektrum über den Ursprung auftaucht. Auch liefern die durchgeführten Rechnungen keinen Hinweis für das Auftreten einer Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wird geschlossen, dass der Peak bei 108 cm^{-1} der Sequenzbande $10b_1^1$ entspricht, was zu einer Frequenz im Grundzustand für die $10b$ Schwingung von 694 cm^{-1} führt.

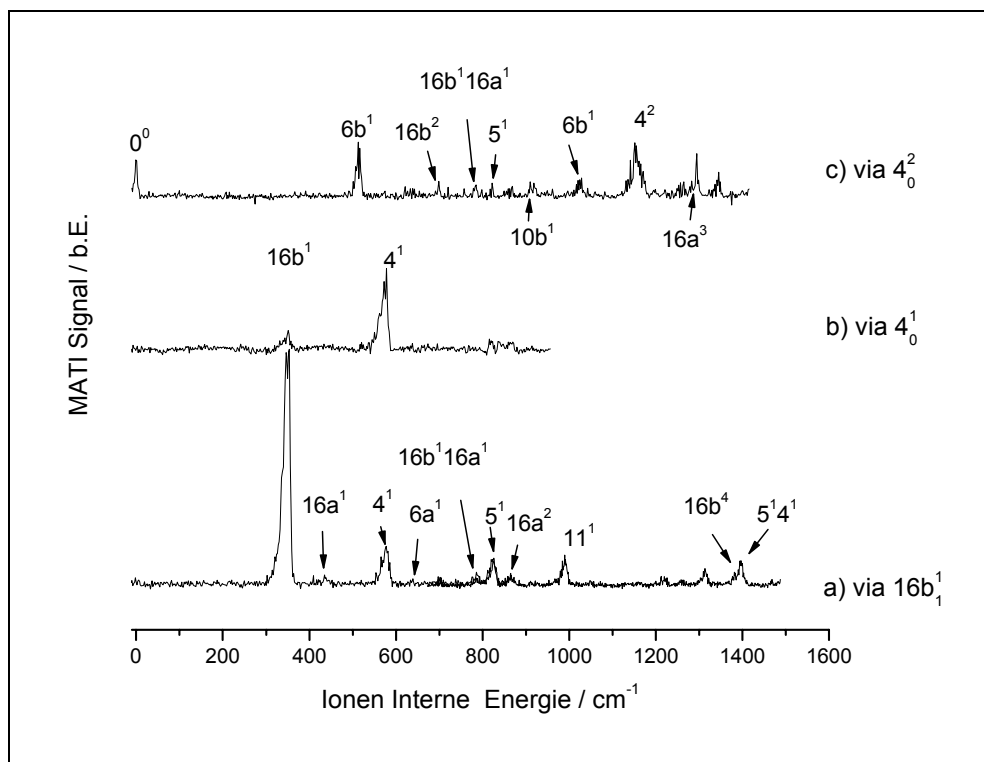


Abbildung 6-13: MATI Spektren über den a) 16b₁¹, b) 4¹ und c) 4² Zustand von Pyrimidin.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bezeichnung der 16b₁¹ Bande im ersten angeregten Zustand bestätigt werden konnte. Der Bande, die im ersten angeregten Zustand bis jetzt mit 16b₂² bezeichnet wurde, konnte die Bezeichnung 10b₁¹ zugeordnet werden. Daher konnte eine vermutete starke Anharmonizität der Schwingung 16b Schwingung nicht bestätigt werden. Eine mögliche Geometrieänderung im ersten angeregten Zustand kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die Frequenz der 16b² Schwingung nicht bestimmt werden konnte. Aber aufgrund der durchgeführten Messungen und Rechnungen gibt es keinen Anhaltspunkt auf eine Geometrieänderung entlang der 16b Schwingung, weder im ersten angeregten Zustand noch im ionischen Grundzustand.

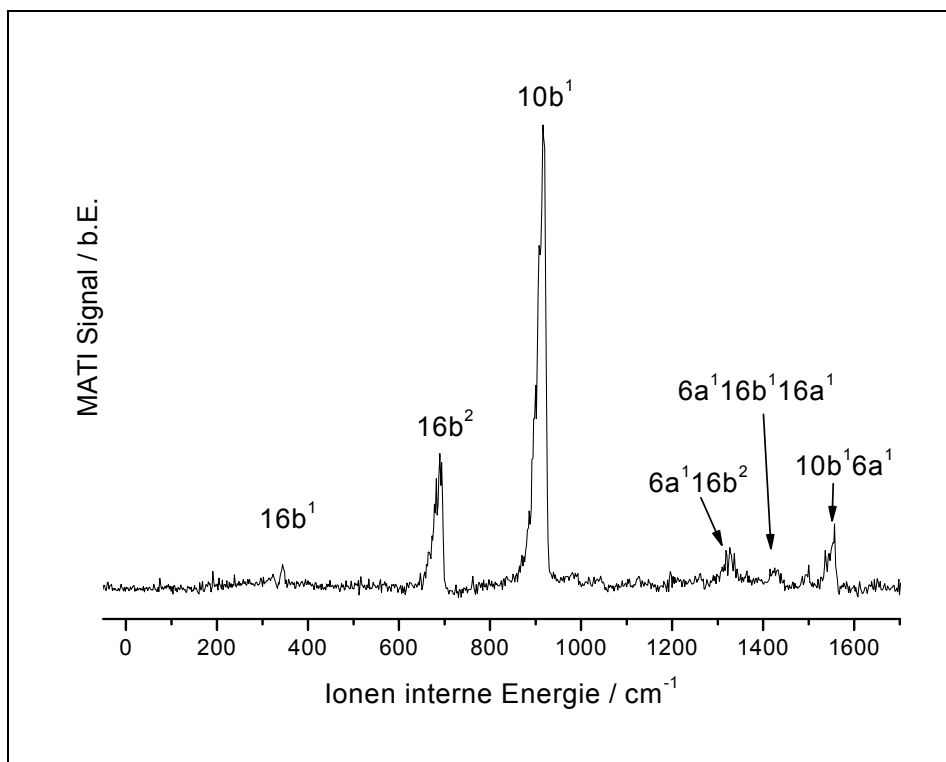


Abbildung 6-14: MATI Spektrum über den $10\ b^1$ Zustand von Pyrimidin.

Nach der Untersuchung der $16b$ Schwingung erfolgt eine Untersuchung der 4 Schwingung. Dazu wurden MATI-Spektren über die 4^1 (Abbildung 6-13 b) und die 4^2 (Abbildung 6-13 c) Schwingung aufgenommen. In beiden Spektren ist die „propensity rule“ erfüllt. Die Frequenzen der Schwingungen 4^1 und 4^2 konnten zu 575 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} im ionischen Grundzustand zum ersten Mal bestimmt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Schwingung sowohl im ersten angeregten Zustand, als auch im ionischen Grundzustand harmonisch verhält. Zusammen mit der Tatsache, dass die „propensity rule“ in beiden Fällen erfüllt ist, deutet dies darauf hin, dass es zu keiner starken Geometrieänderung entlang der 4 Schwingung kommt.

6.3.6 MATI Spektren über die Schwingungen 1 und $16a^4$ Fermiresonanz zwischen 1^1 und $16a^4$

Nach der Untersuchung des Moleküls auf eine mögliche Geometrieänderung, wurden weitere Untersuchungen gemacht, um ein Signal, dass bei 930 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes erscheint und bis jetzt noch nicht

zugeordnet ist, zuzuordnen. In den Spektren, die in der Literatur ([Fis03], [Sat98]) veröffentlicht sind, ist dieser Peak nicht von dem Peak bei 941 cm^{-1} getrennt.

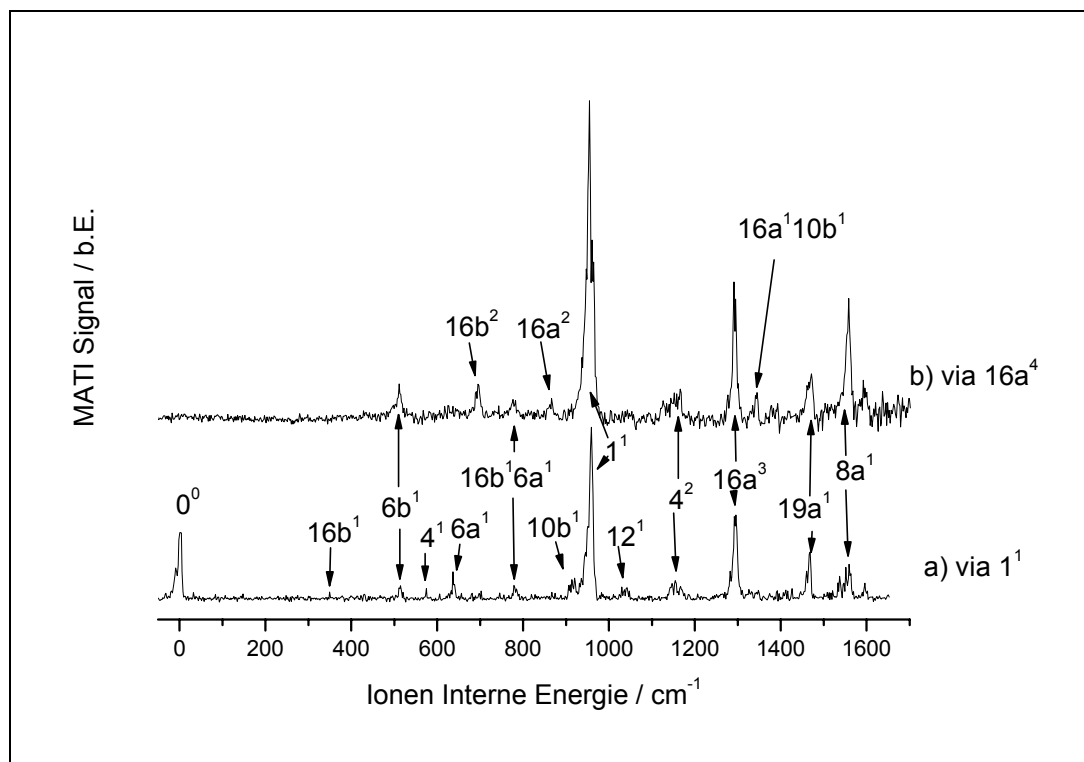


Abbildung 6-15: MATI Spektren über den a) 1^1 und b) $16a^4$ Zustand von Pyrimidin.

Der Peak bei 941 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes wird in der Literatur bis jetzt mit der Schwingung 1^1 bezeichnet. Probleme mit dieser Bezeichnung rühren daher, dass in beiden MATI-Spektren der stärkste Peak bei 956 cm^{-1} erscheint, welcher der Schwingung 1^1 im ionischen Grundzustand zugeordnet wurde.

Der Ursprung und die Schwingungen $6a^1$ und 12^1 , welche alle die Symmetrie a_1 aufweisen, sind nur in dem Spektrum über die Bande bei 931 cm^{-1} (Abbildung 6-15a) im ersten angeregten Zustand erkennbar. Da die Schwingung 1^1 die Symmetrie a_1 besitzt, wird geschlossen, dass der Peak bei 931 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand der Schwingung 1^1 entspricht.

Im Spektrum über den Peak bei 941 cm^{-1} (Abbildung 6-15b) treten deutlich die Schwingungen $16a^2$ und $16a^110b^1$ auf, die in dem Spektrum über den Peak bei 930 cm^{-1} nicht beobachtet werden konnten. Auch tritt die Schwingung $16a^3$ hier stärker in Erscheinung. Es wird daher vorgeschlagen, die Peaks bei 930 cm^{-1} und 941 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes als ein Fermidoublett $1^1..16a^4$

zu bezeichnen. Die berechnete Frequenz der Schwingung $16a^4$ aus $4 \cdot 16a^1$ ergibt sich zu 952 cm^{-1} . Durch Fermi-Resonanz ist eine Frequenzerniedrigung auf 941 cm^{-1} denkbar.

Bezeichnung	Zwischenzustand im S_1 -Zustand									
	0^0	$16a_1^1$	$16a_2^2$	$16b_1^1$	4^1	$6a^1$	$6b^2$	4^2	1^1	$16a^4$
0^0	0	0	0			0	0	0	0	
$16b^1$	345			346					349	
				353	353					
$16a^1$	434	433		435						
$6b^1$	511					512	512	511	515	512
4^1	575			576					574	
$6a^1$	631									
	637			638		637	637		637	
$16b^2$										692
$16b^1 16a^1$				785				783	783	781
5^1				823				820		
$16a^2$	866		866	866						864
$10b$	913							913	916	
1^1	958					955			958	956
$16b^1 6a^1$				988						
$6b^2$						1023	1023	1022		
						1028	1028			
12^1	1038					1038			1037	
						1042				
$6a^1 16a^1$						1069				
$9a^1$	1127									
4^2	1151							1155	1155	1155
$16a^3$				1302				1293	1293	1292
$16a^1 10b^1$										1346
$16b^4$				1383						
$5^1 4^1$				1396						
$19a^1$	1463			1467					1467	1469
$8a^1$	1554								1557	1555

Tabelle 6.12: Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrimidin.

6.3.7 Theoretische Berechnungen

Die Berechnungen wurden analog zu den Berechnungen beim Pyridin durchgeführt. Geometrieoptimierung und Frequenzberechnungen für den neutralen Grundzustand und den ionischen Grundzustand erfolgten nach DFT-Methode unter Verwendung des cc-pvtz Basissatzes. Für den ersten angeregten Zustand wurden CIS-Rechnungen mit dem 6-311g ++ Basissatz durchgeführt. Die berechneten und gemessenen Frequenzen für die unterschiedlichen Zustände sind in Tabelle 6.15 aufgelistet.

Die berechneten Frequenzen für den neutralen Grundzustand sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen von Knight et al. [Kni75]. Dies garantiert, dass der verwendete Basissatz und die resultierende Geometrie als eine Referenz für die Berechnungen des ersten angeregten Zustandes und des ionischen Grundzustandes dienen können.

Für die Untersuchung ob es zu einer Geometrieänderung entweder im ersten angeregten Zustand oder im ionischen Grundzustand kommt, wurden Geometrieoptimierungen mit unterschiedlichen Startgeometrien durchgeführt. Diese Geometrien wurden ausgewählt, indem das Molekül entlang der berechneten Eigenvektoren der out-of-plane Schwingungen 16a, 16b, 4 und 11 verschoben wurden.

Geometrie des ersten angeregten Zustandes

Unabhängig von der Wahl der Startgeometrie ergibt sich bei der Geometrieoptimierung immer eine planare Geometrie mit C_{2v} Symmetrie. Die Anregungsenergie wurde mittels verschiedener Verfahren berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst.

Verfahren	CIS		TD-B3LYP		
Basissatz	6-311g++	3-21g++	6-31g++	6-311g++	aug-ccpvtz
Energie/eV	4.578	4.42	3.21	3.19	4.536

Tabelle 6.13: Berechnete Anregungsenergien für den ersten angeregten Zustand vom Pyrimidin.

Der gemessene Wert für die Anregungsenergie beträgt 3.853 eV. Im Gegensatz zum Pyridin sind die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Anregungsenergien deutlich größer.

Wie beim Pyridin wurde der Überlapp der Geometrieänderung bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes und den Schwingungsvektoren berechnet. Dabei gab sich ein großer Überlapp bei den Schwingungen 6a, 1 und 12, sowie ein schwächerer Überlapp mit der 6b Schwingung.

Schwingungsfrequenzen im ersten angeregten Zustand

Die gemessenen und berechneten Frequenzen stimmen im Allgemeinen recht gut überein.

Überraschender Weise werden auch die Frequenzveränderungen, die durch Schwingungskopplungen interpretiert wurden, von diesen Rechnungen im Trend richtig wiedergegeben.

Für die 6b Schwingung folgt aus den Rechnungen eine starke Frequenzerniedrigung, die von Fischer et al. [Fis03] als eine Kopplung an einen nahen 1A_2 Zustand gedeutet wurde.

Die Frequenzerniedrigung der 16a Schwingung wurde von Fischer et al. als eine Kopplung an einen 1B_2 Zustand gedeutet. Die Frequenz dieser Schwingung wird maßgeblich durch die Bindungsstärke der C_3-N_2 (C_5-N_6) Bindungen bestimmt. Beim Übergang vom neutralen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand werden diese Bindungen schwächer, was eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz zur Folge hat.

Auch die Frequenzerhöhung für die Schwingungen 16b und 10b werden durch die Rechnungen widerspiegelt. Diese Frequenzerhöhung für die 16b Schwingung wurde von Fischer et al. als eine Kopplung an den 1A_1 Grundzustand gedeutet.

Da CIS Rechnungen keine Effekte wie Schwingungskopplungen berücksichtigen, lassen sich diese Frequenzverschiebungen durch Änderungen in den Bindungsstärken erklären. Es soll hier nicht behauptet werden, dass es nicht zu Schwingungskopplungen im ersten angeregten Zustand über die oben erwähnten Schwingungen kommt. Jedoch soll darauf hingewiesen werden, dass sich diese Effekte auch schon durch Änderungen der Bindungsstärken erklären lassen.

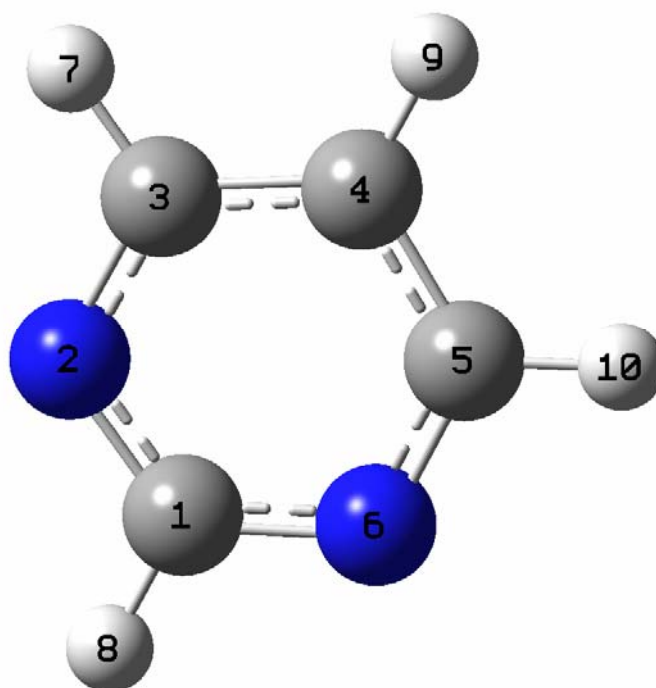


Abbildung 6-16:Pyrimidin mit Kennzeichnung der einzelnen Atome

	S ₀	S ₁	D ₀
C ₁ -N ₂	1.3325	1.3206	1.3217
C ₃ -N ₂	1.3329	1.3734	1.3156
C ₃ -C ₄	1.3875	1.3874	1.393
H ₈ -C ₁	1.0838	1.0624	1.0795
H ₇ -C ₃	1.0845	1.065	1.0859
N ₂ -C ₁ -N ₆	126.9	115.49	113.77
N ₂ -C ₁ -H ₈	116.55	122.25	123.12
C ₁ -N ₂ -C ₃	116.06	122.462	125.88
N ₂ -C ₃ -C ₄	122.18	177.43	120.07
H ₇ -C ₃ -C ₄	121.18	124.57	122.73
C ₃ -C ₄ -C ₅	116.62	118.72	114.33
H ₉ -C ₄ -C ₃	121.69	120.64	122.83

Tabelle 6.14: Berechnete Geometrien von Pyrimidin

Geometrie des ionischen Grundzustandes

Analog zur Optimierung des ersten angeregten Zustandes ergibt sich unabhängig von der Wahl der Startgeometrie immer eine planare Geometrie der Punktgruppe C_{2v} .

Die Ionisationsenergie wurde nach dem gleichen Verfahren wie beim Pyridin berechnet. Dabei ergab sich ein Wert von 9.157eV. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem gemessenen Wert von 9.331 eV überein, woraus geschlossen werden kann, dass die berechnete Geometrie die Realität gut widerspiegelt. Die Geometrie des ionischen Grundzustandes ähnelt dabei der Geometrie des neutralen Grundzustandes.

Mode	Symm.	$^1A_1(S_0)$		$^1B_1(S_1)$		$^2B_2(D_0)$	
		Exp. ^a	DFT(C_{2v})	Exp	CIS(C_{2v})	Exp.	DFT(C_{2v})
6a	a_1	681	698	668	709	636	663
1	a_1	990	985	941	1031	956	1049
12	a_1	1060	1079	1014	1104	1038	975
9a	a_1	1138	1155	1108	1196	1127	1147
19a	a_1	1402	1423		1521	1436	1433
8a	a_1	1570	1577		1624	1554	1564
13	a_1	3002	3176		3415		3286
2	a_1	3050	3216		3444		3245
20a	a_1	3078	3206		3356		3190
6b	b_2	621	641	308	432	511	564
18b	b_2	1075	1084		1067		1180
15	b_2	1154	1191		1179		1200
3	b_2	1223	1241		1398		1354
14	b_2	1355	1406		1460		1020
19b	b_2	1466	1487		1526		1445
8b	b_2	1559	1578		826		1493
7b	b_2	3095	3183		3405		3190
16a	a_2	394	419	238	328	429	462
17a	a_2	870	1002		699		948
16b	b_1	344	357	365	439	345	374
4	b_1	709	750	447	549	575	625
10b	b_1	719	1023	801	1067	913	942
11	b_1	804	830		752	990	1013
5	b_1	993	991		1001	823	856

Tabelle 6.15: Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyrimidin

^a Aus [Sbr66]

Schwingungsfrequenzen im ionischen Grundzustand

Die gemessenen und berechneten Frequenzen stimmen im ionischen Grundzustand für alle Schwingungen recht gut überein. Zusammen mit dem Ergebnis aus der Energieberechnung kann man folgern, dass Pyrimidin im ionischen Grundzustand in einer planaren Geometrie der Punktgruppe C_{2v} vorliegt.

6.3.8 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an Pyrimidin mit besonderem Augenmerk auf eine mögliche Geometriestörung im ionischen Grundzustand entlang der out-of-plane Schwingungen 16a, 16b und 4 resultierten in dem Ergebnis, dass eine solche von anderen Autoren vermutete Geometriestörung nicht vorliegt.

Es konnte gezeigt werden, dass Pyrimidin im ionischen Grundzustand planar vorliegt und zur Punktgruppe C_{2v} gehört.

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Messungen konnten auch für den ersten angeregten Zustand nützliche Informationen gezogen werden. Für die Potentiale der Schwingung 4 und 6b wurde die Existenz von doppelten Minima vermutet. Die hier vorgestellten Spektren weisen auf Potentialformen mit einfachen Minima hin.

Eine vermutete starke Anharmonizität für die Schwingung 16b im ersten angeregten Zustand konnte hier nicht bestätigt werden.

Die Schwingungen 6b, 16a, 16b und 10b sind nach Literatur verantwortlich für Schwingungskopplung des ersten angeregten Zustandes mit weiteren Zuständen. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Rechnungen zeigen, dass sich die Frequenzveränderungen dieser Schwingungen schon ausreichend durch die Änderung der Bindungsstärken bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes erklären lassen. Durch diese Argumentation lässt sich das Auftreten von Schwingungskopplungen im ersten angeregten Zustand nicht ausschließen. Für die Erklärung der Frequenzverschiebungen ist es aber nicht zwingend notwendig.

6.4 Pyrazin

6.4.1 REMPI-Spektrum des $^1B_{3u}(n\pi^*)$ Zustandes von Pyrazin

Wie bei den anderen Azabenzolen war der erste Schritt bei der Untersuchung von Pyrazin die Aufnahme eines (1+1')-REMPI Spektrums des ersten angeregten Zustandes. Der Anregungslaser wurde dazu im Wellenlängenbereich von 310 nm bis 330 nm durchgestimmt, wobei der Ionisationslaser konstant auf eine Wellenlänge von 223 nm eingestellt wurde. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6-17 dargestellt. Die beobachteten Schwingungen zusammen mit ihren Symmetrien und relativen Intensitäten sind in Tabelle 6.16 zusammengefasst. Der Ursprung liegt klar erkennbar bei 30883 cm^{-1} . Dieser Wert ist etwas größer als der von Suzuka et al. [Suz74] gemessene Wert von 30878 cm^{-1} . Diese Autoren haben keine Fehlergrenzen für den von ihnen mittels Absorptionsspektroskopie bestimmten Wert angegeben. Aus dem von ihnen veröffentlichten Spektrum lässt sich die Breite des photographisch detektierten Signals auf ca. 10 cm^{-1} abschätzen, so dass innerhalb der Fehlergrenzen die Werte recht gut übereinstimmen.

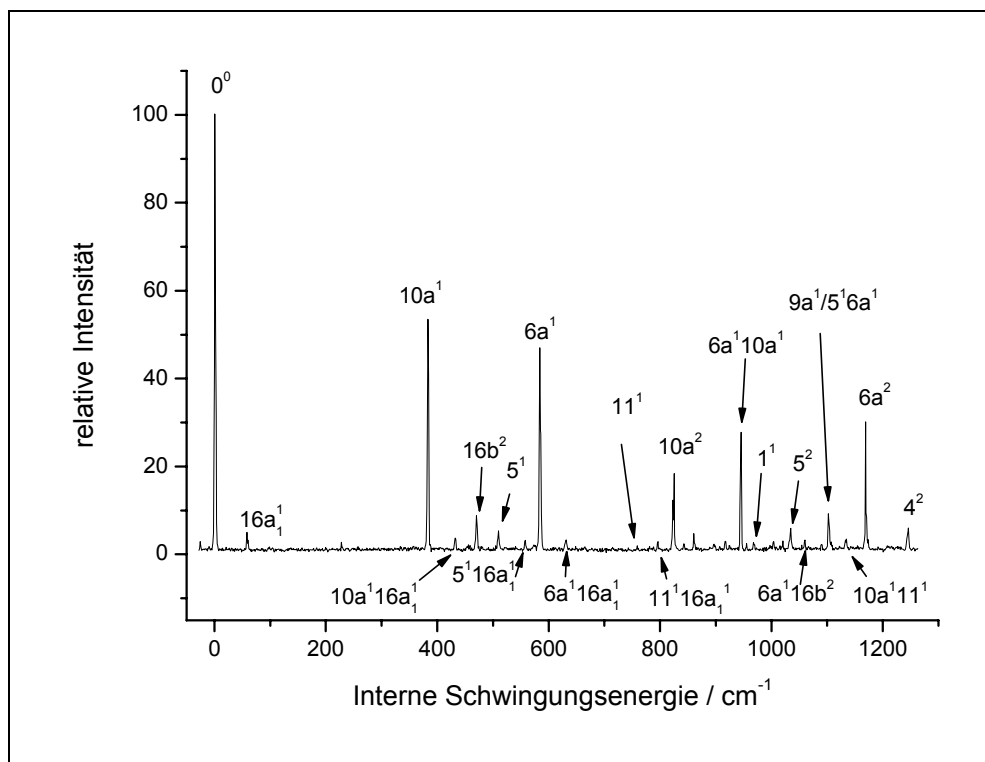


Abbildung 6-17: REMPI Spektrum des S_1 Zustandes von Pyrazin

Bezeichnung	Symm.	ν/cm^{-1}	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.
$16b_1^1$	b_{3u}	30696	-187	2
0^0	a_g	30883	0	100
$16a_1^1$	a_u	30941	58	5
		31110	227	1
$10a^1$	b_{1g}	31266	383	53
$10a^1 16a_1^1$	b_{2u}	31314	431	3.5
$16b^2$	a_g	31353	470	8.4
5^1	b_{2g}	31392	509	4.8
$16a_1^1 5^1$	b_{2u}	31440	557	3
$6a^1$	a_g	31467	584	46.8
$6a^1 16a_1^1$	a_u	31514	631	3
11^1	a_g	31642	759	2
$11^1 16a_1^1$	a_u	31679	796	2.8
$10a^2$	a_g	31706	823	18
		31725	842	2.2
		31749	866	4.5
$16a^1 5^1$	b_{2u}	31779	896	2
		31800	917	2.9
$6a^1 10a^1$	b_{1g}	31828	945	27
		31838	955	2.4
1^1	a_g	31850	967	2.4
		31887	1004	2.9
		31903	1020	2.9
5^2	a_g	31917	1034	5.8
$6a^1 16b^2$	a_g	31943	1060	3.2
		31973	1090	2.1
$6a^1 5^1/9a$	b_{2g}/a_g	31985	1102	9
$10a^1 11^1$		32015	1132	3.1
$6a^2$	a_g	32051	1168	29.8
4^2	a_g	32129	1246	5.6

Tabelle 6.16: Schwingungen im S_1 Zustand von Pyrazin

Schwingung 10a

Die Frequenz dieser Schwingung beträgt im Grundzustand 925 cm^{-1} . Bei Ramanexperimenten wurde festgestellt, dass die Intensität dieser Ramanlinie bei Annäherung der Anregungsfrequenz an die Energie des ersten angeregten Zustandes deutlich an Intensität gewinnt [Ito72], [Suz72], [Kal72], [Ito74]. Dies war die erste Überprüfung des von Albrecht [Alb61] theoretisch ermittelten Zusammenhanges von Schwingungskopplung zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen und der Intensität von Ramanlinien, die an der Kopplung beteiligt sind.

Innes et al. [Inn63] hatten diesen Peak der Schwingung 5^1 zugeordnet. Unter dieser Bezeichnung wäre die Schwingung verantwortlich für eine Kopplung zwischen dem $^1B_{3u}$ Zustand und einem $^1B_{1u}$ Zustand. So eine Kopplung ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich. Zum einem ist der große Abstand der beiden elektronischen Zustände von 20000 cm^{-1} zu groß, um eine effektive Kopplung zu gewährleisten. Zum anderen wurde die getroffene Bezeichnung von anderen Autoren angezweifelt [Mar72], [Cal64], [Sbr73].

In einer späteren Arbeit haben Innes et al. [Inn74] den Peak mit der Schwingung 10a identifiziert. Dieser Bezeichnung folgend, muss die Kopplung zwischen dem ersten angeregten Zustand $^1B_{3u}$ und dem zweiten angeregten Zustand $^1B_{2u}$ erfolgen. Bei dieser Kopplung sind zusätzlich zur 10a Schwingung auch noch die Schwingungen 1, 6a, und 9a involviert.

Ausführliche theoretische Arbeiten zu diesem Thema wurden von Seidner et al. [Sei91] und Woywod et al. [Woy93] durchgeführt. Sie haben eine konische Durchschneidung der ersten beiden angeregten Zustände unter Berücksichtigung der Schwingungskopplung untersucht.

Die Schwingung 10a erfährt eine extreme Frequenzerniedrigung beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Des Weiteren benimmt sie sich im ersten angeregten Zustand sehr anharmonisch. Die Frequenzen für die Schwingungen $10a^1$, $10a^2$ und $10a^3$ betragen 383 cm^{-1} , 823 cm^{-1} und 1308 cm^{-1} . Eine so starke Anharmonizität kann ein Hinweis auf ein Potential mit doppeltem Minimum sein. Untersuchungen ob ein doppeltes Minimum vorliegt sind von Suzuka et al. [Suz74] durchgeführt worden. Eine eindeutige Entscheidung konnte jedoch nicht getroffen werden. Es wurde aber vermutet, dass die Wallhöhe weit unterhalb der Nullpunktsschwingung liegt. Neben der starken positiven Anharmonizität bei den Obertönen der 10a Schwingung treten negative Anharmonizitäten bei Kombinationsbanden mit 10a auf. Diese Anharmonizitäten sind in Tabelle 6.17 aufgelistet.

Eine weitere Besonderheit der 10a Schwingung ist, dass die Fluoreszenzlebensdauern von Banden, welche die 10a Schwingung enthalten, signifikant größer sind als die der anderen Banden [Yam83]. So beträgt die Lebensdauer des Ursprunges 119 ps, während die Lebensdauer der $10a_0^1$ Bande 151 ps beträgt.

Schwingung 16a

Die Schwingung 16a erfährt bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes eine Frequenzerhöhung von 341 cm^{-1} auf 399 cm^{-1} .

Des Weiteren treten ebenso wie bei der 10a Schwingung negative Anharmonizitäten bei Kombinationsbanden mit der Schwingung 16a auf. Die Frequenzen der Kombinationsbanden sind kleiner als die Summe der Frequenzen der Fundamentalschwingungen. Dies ist vergleichbar mit der 16b Schwingung im Pyrimidin [Fis03], wo das gleiche Phänomen auftritt. Fischer et al. haben diese Eigenschaften der Schwingung 16b im Pyrimidin durch Schwingungskopplung an den Grundzustand gedeutet. Unter der Annahme, dass Pyrazin im ersten angeregten Zustand zur Punktgruppe D_{2h} gehört, ist eine Kopplung über die 16a Mode an den Grundzustand nicht möglich. Die Schwingung 16a kann alleine nur an einen B_{3g} Zustand koppeln.

Mode	Frequenz	Abweichung
$16a_1^{11}10a_1^{11}$	772	-10
$16a_1^{11}5^{11}$	898	-10
$16a_1^{11}6a_1^{11}$	972	-11
$16a_1^{11}11^{11}$	1137	-21
$10a_1^{11}6a_1^{11}$	945	-22
$10a_1^{11}11^{11}$	1132	-10

Tabelle 6.17: Frequenzen der Kombinationsbanden mit $16a_1^{11}$ und $10a_1^{11}$ im S_1 Zustand von Pyrazin.

Schwingungen $5a_1^{11}16a_1^{11}$, $10a_1^{11}11^{11}$ und 11^{11} :

Ein Peak bei 557 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes wurde im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal mit dem Übergang $16a_1^{11}5^{11}$ bezeichnet. Mit dieser Bezeichnung ergibt sich für die Schwingung $16a_1^{11}5^{11}$ im ersten angeregten Zustand eine Frequenz von 898 cm^{-1} . Diesem Peak wurde von Zhu und Johnson die Bezeichnung 11^{11} zugeordnet. Durch Aufnahme von MATI-Spektren sowohl über $16a_1^{11}5^{11}$ als auch den Peak bei 898 cm^{-1} konnte gezeigt werden, dass die hier getroffene Bezeichnung korrekt ist. Aus dieser Zuordnung folgt auch, dass der Peak bei 1132 cm^{-1} nicht wie von Zhu und Johnson vermutet der Schwingung $11^{11}16b^{11}$ entspricht, sondern der Schwingung $10a_1^{11}11^{11}$. Die Schwingung 11^{11} konnte dieser Bezeichnung folgend dem Peak bei 759 cm^{-1} zugeordnet werden.

Schwingungen $9a^1$ und 5^16a^1

Das ZEKE-Spektrum von Zhu und Johnson über den Zustand bei 1101 cm^{-1} ergab, dass es sich bei diesem Zustand vermutlich um die beiden Schwingungen $9a^1$ und 5^16a^1 handelt, die zufällig die gleiche Frequenz besitzen.

6.4.2 MATI-Spektrum über den Ursprung

Pyrazin ist das erste Molekül, von dem ein MATI-Spektrum von Zhu und Johnson [Zhu91] veröffentlicht wurde. Dabei wurde jedoch nur ein MATI Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes veröffentlicht. In einer späteren Arbeit haben die selben Autoren das Molekül eingehender mittels ZEKE-Spektroskopie untersucht [Zhu99]. Dabei wurden ZEKE-Spektren über den Ursprung und die Schwingungen $6a^1$, $10a^1$, 5^1 , 4^2 , $9a^1$, $16b^2$, 1^116b^1 und 11^116b^1 aufgenommen.

Da die Schwingungen $6a$ und $10a$ bei der Schwingungskopplung zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem zweiten angeregten Zustand maßgeblich beteiligt sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich Spektren über die Obertöne und Kombinationsbanden dieser Schwingungen aufgenommen.

Des Weiteren sind bei der Untersuchung von Zhu und Johnson keine Spektren über fundamentale Zwischenzustände der Symmetrie A_u und B_{3u} aufgenommen worden. Daher wurden hier noch Spektren über die vermuteten 11^1 , $16b_1^1$ sowie $16a_1^1$ Zwischenzustände gemessen.

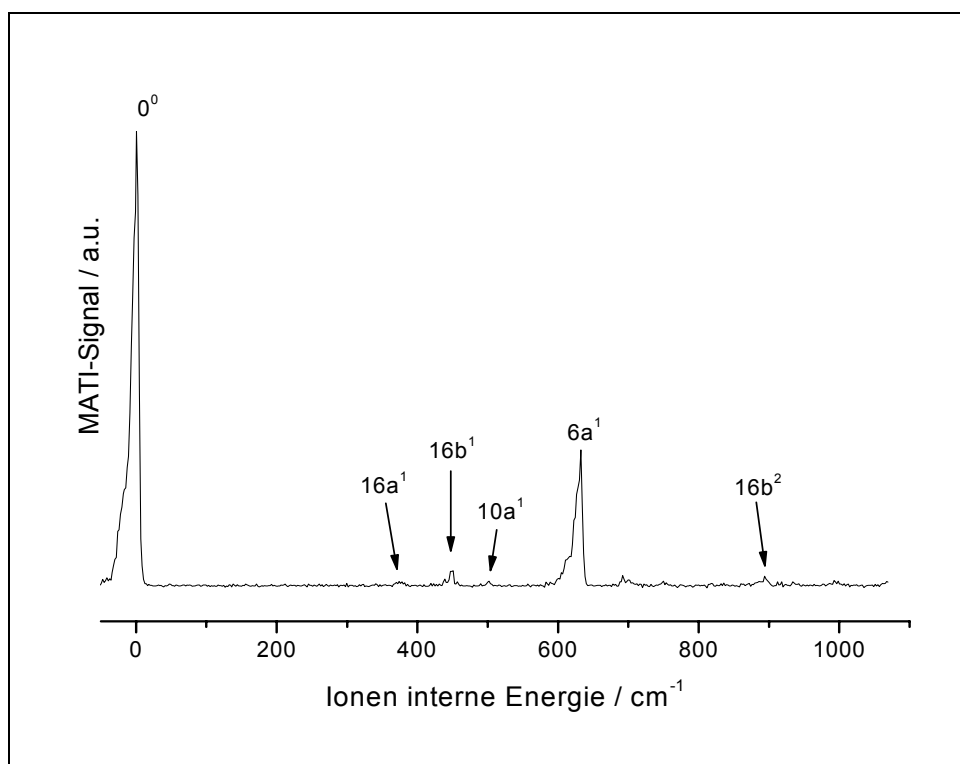


Abbildung 6-18: MATI-Spektrum von Pyrazin über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.

Als erstes wurde ein MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes aufgenommen. Dies geschah, um den Ursprung des ionischen Grundzustandes zu bestimmen und zusätzlich erste Informationen über die beobachtbaren Schwingungen zu erhalten. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6-18 dargestellt.

Bezeichnung	Symm	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	rel. Int.
0^0	a_g	0	100
$16a^1$	a_u	377	1
$16b^1$	b_{3u}	448	3.5
$10a^1$	b_{1g}	502	1.3
$6a^1$	a_g	632	30
$6b^1$	b_{3g}	692	2.4
$16a^2$	a_g	752	1.1
$16b^2$	a_g	893	2.2

Tabelle 6.18: Schwingungen von Pyrazin im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes.

Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie

Der Ursprung des 2A_g Zustandes und damit die adiabatische Ionisationsenergie ist aus dem Spektrum klar erkennbar und ergibt sich zu $74915 \pm 5.05 \text{ cm}^{-1}$ ($9.2882 \pm 0.0006 \text{ eV}$). Dieser Wert weicht etwas von dem Wert, den Zhu et al. [Zhu93] bestimmt haben, ab. Sie erhielten einen Wert von 74908 cm^{-1} . Zhu und Johnson hatten ihr REMPI-Spektrum mit den Daten von Suzuka et al. [Suz74] kalibriert. Daher war die von ihnen bestimmte Energie des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes um 5 cm^{-1} kleiner als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache stimmen die Werte für die Ionisationsenergie recht gut überein.

Bezeichnung der Schwingungen im MATI-Spektrum über den Ursprung

Die Bezeichnung der Schwingungen folgt teilweise der Bezeichnung, die auch von Zhu und Johnson [Zhu93] getroffen wurde.

Vergleicht man das MATI-Spektrum mit dem REMPI-Spektrum des ersten angeregten Zustandes, so erkennt man, dass im ionischen Zustand nur die 6a Schwingung mit vergleichbarer Intensität wie im ersten angeregten Zustand auftaucht. Bei Aktivierung des ionischen Zustandes tauchen klar erkennbar die Schwingungen 16b und 16a auf. Diese Schwingungen waren im ersten angeregten Zustand nur über ihre Sequenzbanden beobachtbar. Da der neutrale Grundzustand und der ionische Grundzustand beide die Symmetrie A_g besitzen, erwartet man, dass das MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes und das REMPI-Spektrum sich ähneln. Das Auftauchen der oben genannten Schwingung kann auf eine Geometrieänderung bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes oder auf eine Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand hindeuten.

Der Peak bei 694 cm^{-1} wurde durch Vergleich mit den theoretisch berechneten Frequenzen der Schwingung 6b zugeordnet. Diese Schwingung ist im REMPI-Spektrum nicht zu erkennen. Ihr Auftauchen im MATI Spektrum lässt sich durch eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingung bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes erklären. Diese Vermutung wird durch die hier durchgeführten Rechnungen gestützt.

6.4.3 MATI Spektrum via $16b_1^1$

Um genauer zu untersuchen, ob es zu einer Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung kommt, wurde ein MATI-Spektrum über die Sequenzbande $16b_1^1$ aufgenommen (Abbildung 6-19). Der einzige erkennbare Peak in dem Spektrum ist die $16b$ Schwingung. Dies deutet darauf hin, dass es bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes nicht zu einer starken Geometrieänderung entlang dieser Schwingung kommt. Eine mögliche Erklärung für das Auftauchen der $16b$ Schwingung im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes ist eine Schwingungskopplung an einen Zustand der Symmetrie B_{3u} .

Zusätzlich zu der Tatsache, dass eine starke Geometrieänderung entlang dieser Schwingung ausgeschlossen werden kann, konnte die von Zhu und Johson [Zhu93] getroffene Bezeichnung des Peaks bei 454 cm^{-1} oberhalb des Ursprunges des ionischen Grundzustandes mit $16b_1^1$ zum ersten Mal durch die Aufnahme eines Spektrums über den zugehörigen Zwischenzustand im ersten angeregten Zustand bestätigt werden.

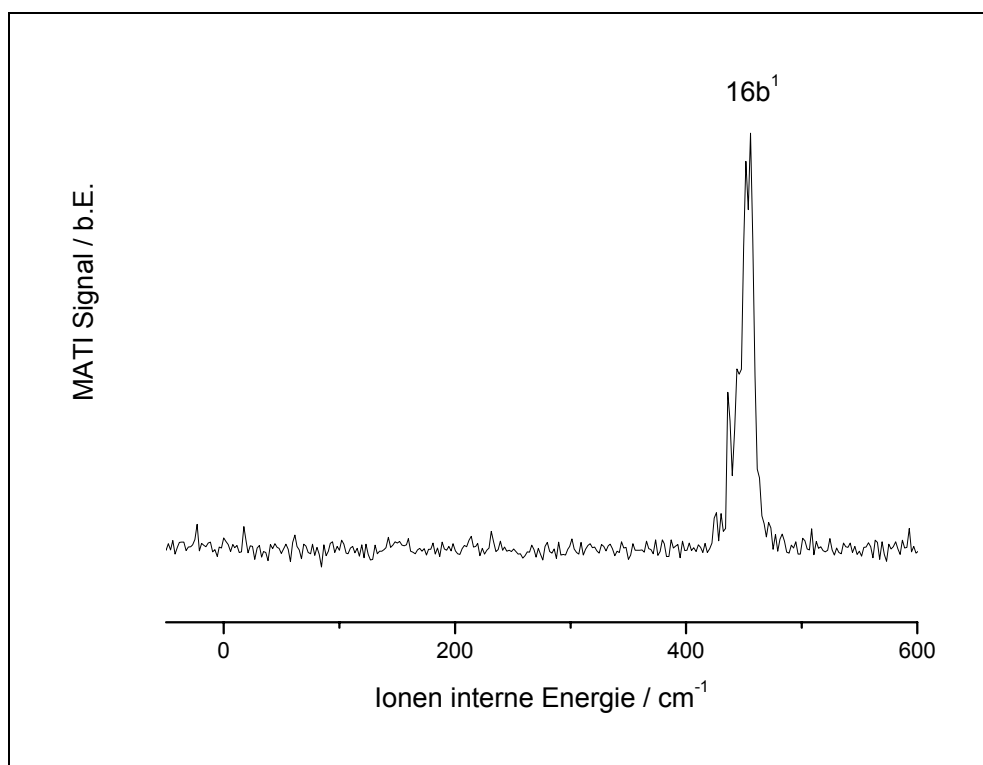


Abbildung 6-19: MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16b_1^1$ Zustand.

6.4.4 MATI-Spektren via $16a_1^1$ und Kombinationsbanden mit $16a^1$

Nach der Untersuchung des Moleküls auf eine Geometrieänderung entlang der $16b$ Schwingung wurde eine weitere Untersuchung der $16a$ Schwingung vorgenommen. Betrachtet man das Spektrum über die $16a^1$ Schwingung (Abbildung 6-20), so erkennt man ganz deutlich, dass die „propensity rule“ auch hier erfüllt ist. Der intensivste Zustand ist die $16a$ Schwingung. Dies deutet darauf hin, dass es zu keiner Geometrieänderung entlang der $16a$ Schwingung bei Aktivierung des ionischen Grundzustandes kommt. Das Auftauchen der $16a$ Schwingung im MATI-Spektrum über den Ursprung lässt sich dann durch Schwingungskopplung an einen Zustand der Symmetrie A_u erklären.

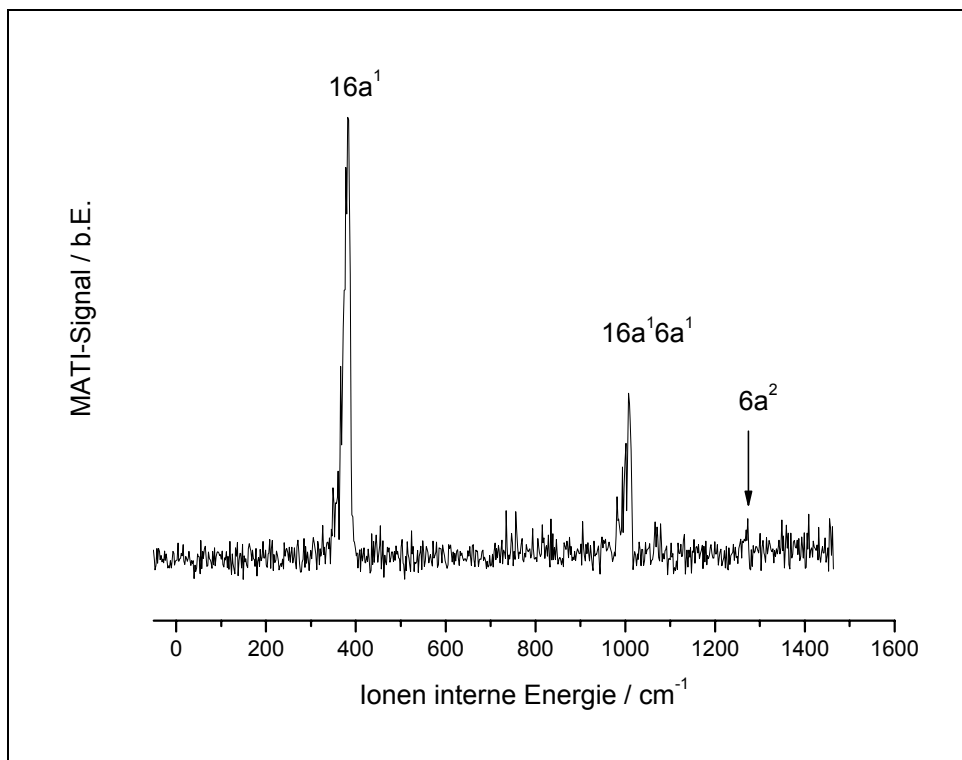


Abbildung 6-20: MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16a_1^1$ Zustand.

Zur Überprüfung der im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Bezeichnung der Zustände $16a_1^15^1$ (Abbildung 6-21 a) und $16a^15^1$ (Abbildung 6-21b) im ersten angeregten Zustand wurden MATI-Spektren über diese Zustände aufgenommen. Die resultierenden Spektren sollten eigentlich gleich sein. Da der Zustand $16a_1^15^1$ jedoch extrem schwach im REMPI-Spektrum auftaucht, ist das MATI-Spektrum über diesen Zustand stark verrauscht und man kann nur einen Peak bei 1003 cm^{-1} erkennen. Dies ist aber auch der stärkste Peak im Spektrum über den $16a^15^1$ Zustand. Die Summe der Frequenzen der

Schwingungen $16a^1$ und 5^1 , deren Zuordnung schon überprüft wurde, ergibt sich zu 1001 cm^{-1} . Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 1003 cm^{-1} . Zhu und Johnson [Zhu93] hatten, wie schon erwähnt, den Peak bei 898 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand der Schwingung 11^1 zugeordnet. Im ionischen Zustand hatten sie dieser Schwingung die Frequenz 830 cm^{-1} zugeordnet. Betrachtet man das MATI Spektrum über diesen Zustand, das im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal aufgenommen wurde, so erkennt man, dass hier kein Peak bei 830 cm^{-1} zu finden ist. Dafür sieht man die Schwingungen $16a^1$ und $16a^16a^1$. Diese Tatsache spricht auch dafür, dass die hier getroffene Bezeichnung richtig ist.

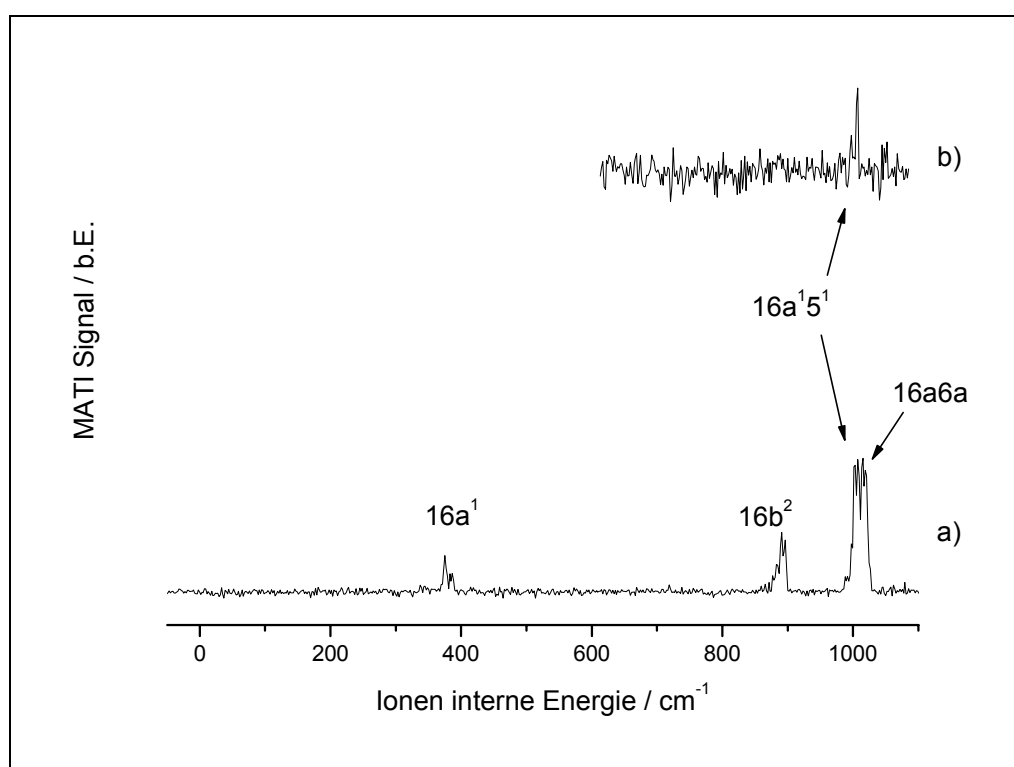


Abbildung 6-21: MATI-Spektren von Pyrazin über a) den $16a_1^15^1$ und b) $16a^15^1$ Zustand.

Abbildung 6-22 zeigt das MATI-Spektrum über den $16a^16a^1$ Zwischenzustand. In diesem Spektrum ist der intensivste Peak die Schwingung $16a^26a^1$ und nicht wie erwartet die Schwingung $16a^16a^1$. Diese Tatsache wird als ein weiterer Hinweis auf eine Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand über die $16a$ Schwingung gedeutet.

Mit Hilfe dieser MATI-Spektren konnte gezeigt werden, dass auch für die $16a$ Schwingung im ersten angeregten Zustand eine negative Anharmonizität, ähnlich der schon bekannten negativen Anharmonizität bei der $10a$ Schwingung, besteht. Im ionischen Grundzustand kann eine solche Anharmonizität nicht beobachtet werden.

Dafür gibt es Hinweise darauf, dass die Schwingung $16a$ in einer Kopplung des ionischen Grundzustandes an einen Zustand der Symmetrie A_u aktiv ist.

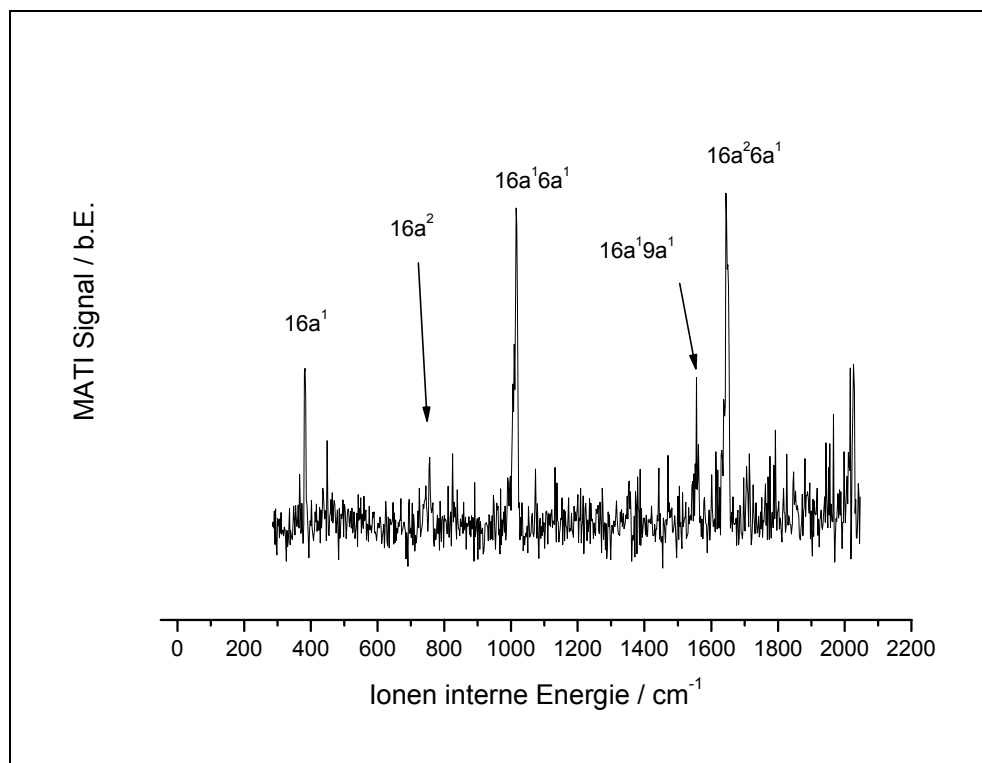


Abbildung 6-22: MATI-Spektrum von Pyrazin über den $16a^16a^1$ Zustand.

6.4.5 MATI Spektrum via $10a^111^1$

Nachdem der Peak bei 896 cm^{-1} (11^1 nach Zhu und Johnson) im ersten angeregten Zustand der Schwingung $16a^15^1$ zugeordnet werden konnte, ist zu überprüfen, um welchen Peak es sich bei 1132 cm^{-1} im S_1 -Zustand handelt. Dieser war von Zhu und Johnson als 11^116b^1 bezeichnet worden.

Eine mögliche Bezeichnung ist $16a^15^116b^1$. Dieser Bezeichnung folgend erwartet man den intensivsten Peak im MATI Spektrum (Abbildung 6-23) bei 1447 cm^{-1} . Dieser liegt aber ganz klar bei 1304 cm^{-1} , was einer sehr starken negativen Anharmonizität entsprechen würde.

Eine andere Bezeichnung ist eine Kombinationsbande aus $10a^1$ und dem bis jetzt noch nicht zugeordneten Peak bei 759 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand. Die Summe der beiden Frequenzen ergibt 1142 cm^{-1} anstatt 1132 cm^{-1} . Unter Berücksichtigung der negativen Anharmonizität für die Schwingung $10a$ im ersten angeregten Zustand, ist

eine solche Bezeichnung plausibel. Die Frequenz der noch nicht bestimmten Schwingung würde sich im ionischen Zustand dann zu 801 cm^{-1} ergeben. In dem Spektrum ist ein Peak, der bis jetzt noch nicht zugeordnet werden konnten, bei 815 cm^{-1} erkennbar. Dies würde einer negativen Anharmonizität der Kombinationsbande im ionischen Grundzustand, ähnlich der im ersten angeregten Zustand entsprechen. Durch Vergleich der gemessenen Frequenzen mit den berechneten Frequenzen, ist es möglich, den Peak bei 759 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand der Schwingung 11^1 zuzuordnen.

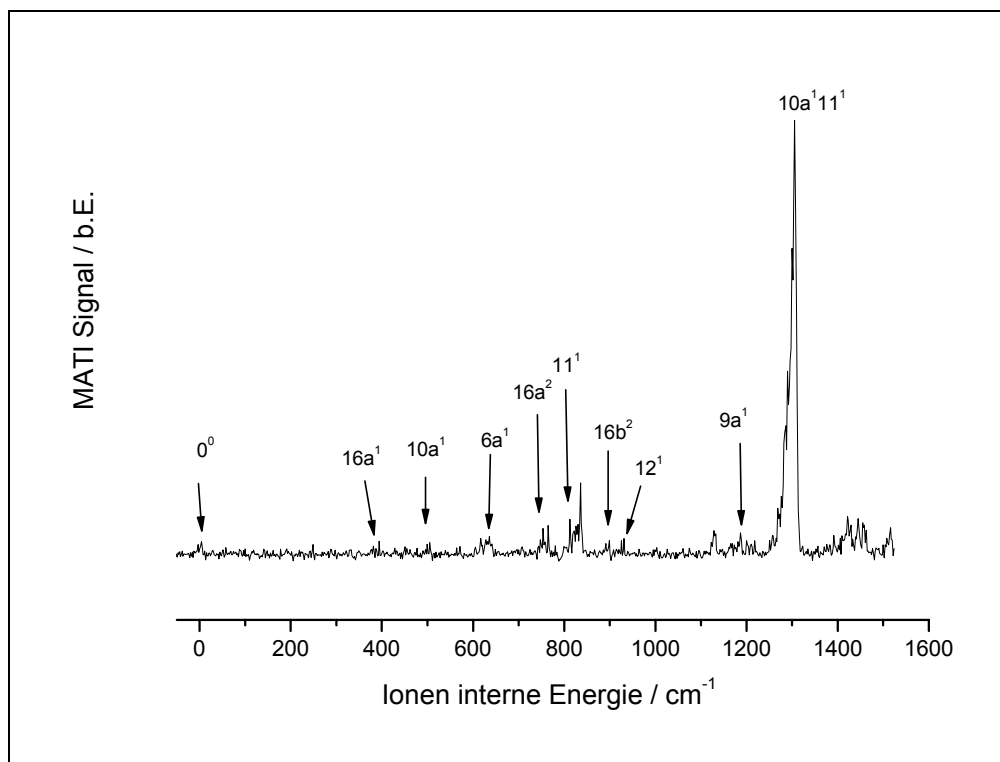


Abbildung 6-23: MATI-Spektrum von Pyrazin über den $10a^111^1$ Zustand.

Aus dem erhaltenen Spektrum und durch Vergleich mit den durchgeführten Rechnungen, wird der Peak bei 759 cm^{-1} im ersten angeregten Zustand der Schwingung 11^1 zugeordnet, der Peak bei 1132 cm^{-1} im gleichen Zustand der Kombinationsbande $10a^111^1$. Damit kann die Frequenz der der Schwingung 11^1 im ionischen Zustand zu 815 cm^{-1} bestimmt werden.

6.4.6 MATI-Spektrum via $10a$

Zur Untersuchung, ob das Potential der Schwingung $10a$, die maßgeblich an der Kopplung zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand beteiligt ist, ein

vermutetes doppeltes Minimum besitzt, wurden Spektren über die Zustände $10a^1$ und $10a^2$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6-24 a und b dargestellt. In beiden Fällen ist die „propensity rule“ erfüllt. Die stärksten Peaks in den Spektren sind die Schwingungen $10a^1$ und $10a^2$. Da vermutet wird, dass die Wallhöhe deutlich unterhalb der Nullpunktsschwingungsenergie liegt, kann die Existenz einer Potentialfläche mit doppeltem Minimum durch diese Messung nicht ausgeschlossen werden.

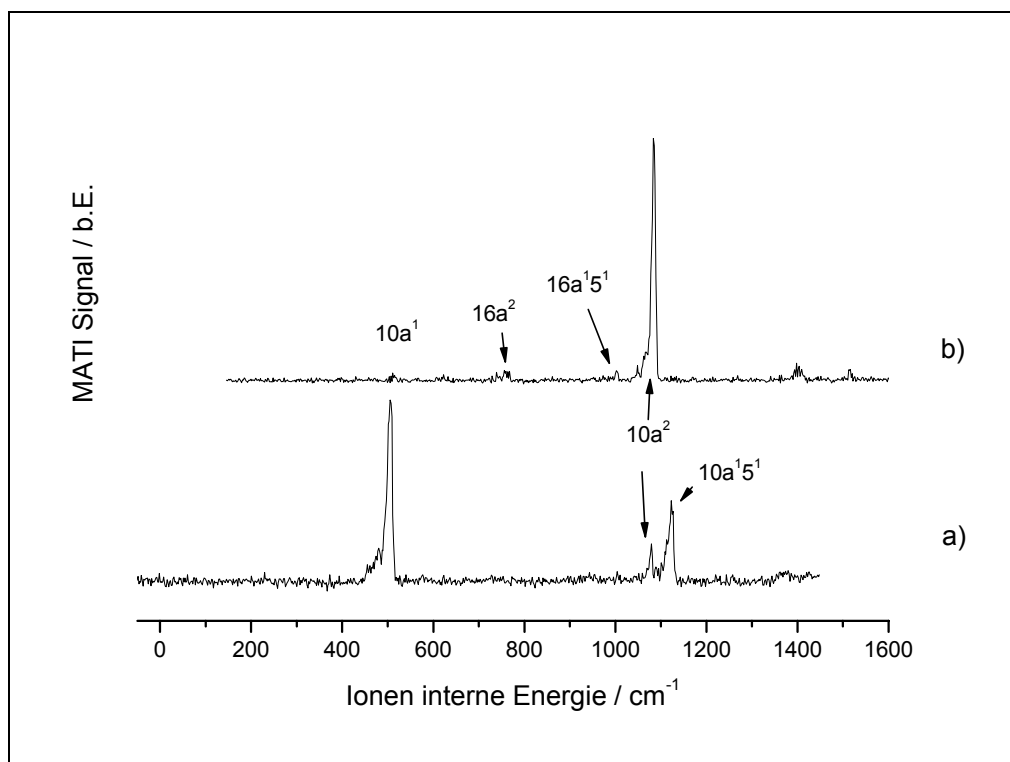


Abbildung 6-24: MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $10a^1$ und b) $10a^2$.

Die Frequenzen der Schwingungen $10a^1$ und $10a^2$ ergeben sich im ionischen Grundzustand zu 505 cm^{-1} und 1081 cm^{-1} . Die Schwingung weist also im ionischen Zustand eine ebenso starke Anharmonizität wie im ersten angeregten Zustand auf. Dies deutet darauf hin, dass sich die Potentialflächen in beiden Zuständen ähneln.

Im nächsten Schritt wurde die Schwingung $10a$ auf negative Anharmonizitäten im ionischen Grundzustand untersucht. Dazu wurden Spektren über die Kombinationsbanden $10a^1 6a^1$ und $10a^1 16a^1$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6-25 a und b dargestellt. Die Frequenzen der entsprechenden Schwingung im ionischen Grundzustand ergeben sich zu 1139 cm^{-1} und 881 cm^{-1} . Eine negative Anharmonizität

bezüglich Kombinationsbanden mit $16a^1$ und $6a^1$ ist im ionischen Grundzustand nicht mehr zu erkennen.

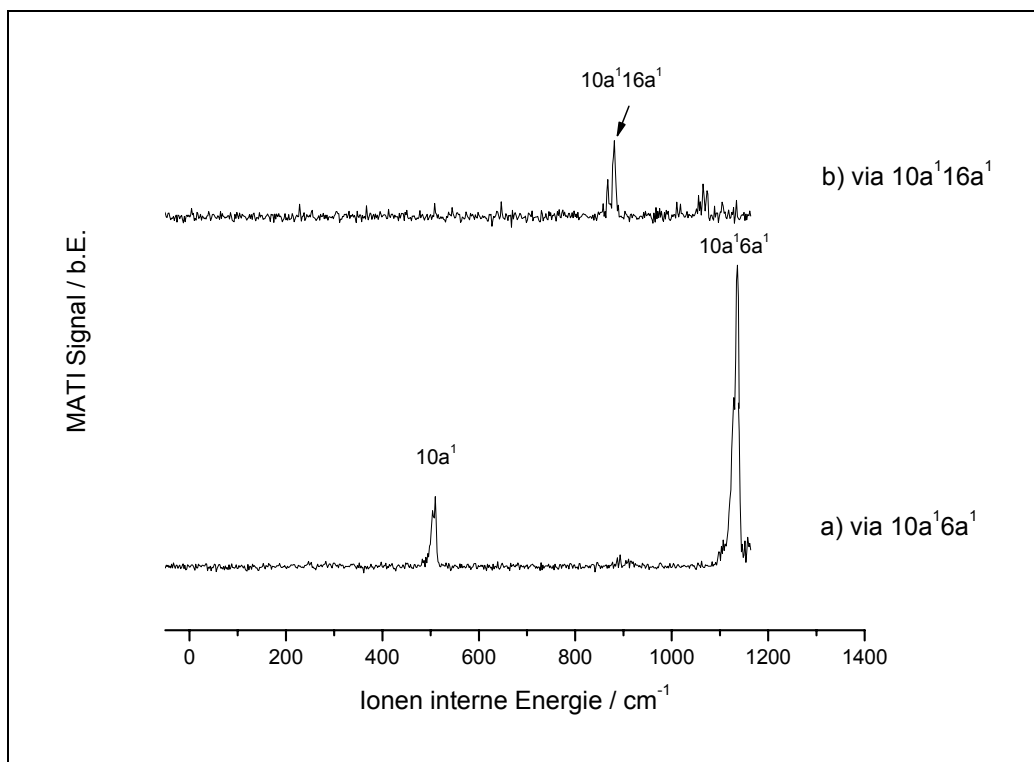


Abbildung 6-25: MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $10a^16a^1$ und b) $10a^116a^1$.

6.4.7 MATI Spektrum über die Schwingung 1^1

Die Frequenz der Schwingung 1^1 im ionischen Grundzustand wurde von Zhu und Johnson durch die Aufnahme eines MATI-Spektrums über den 1^116b^1 Zustand zu 1004 cm^{-1} bestimmt. Da die Schwingung 1^1 mitverantwortlich für die Schwingungskopplung zwischen dem S_1 und dem S_2 Zustand ist, ist eine sichere Bezeichnung dieser Schwingung wichtig. Daher wurde zur Überprüfung der Bezeichnung ein Spektrum über den Peak bei 967 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs des ersten angeregten Zustandes, welcher mit der Schwingung 1^1 bezeichnet wurde, aufgenommen. Der intensivste Peak in diesem Spektrum (Abbildung 6-26) erscheint bei 1008 cm^{-1} , womit gezeigt ist, dass die getroffene Zuordnung sowohl im ersten angeregten Zustand als auch im ionischen Grundzustand richtig ist.

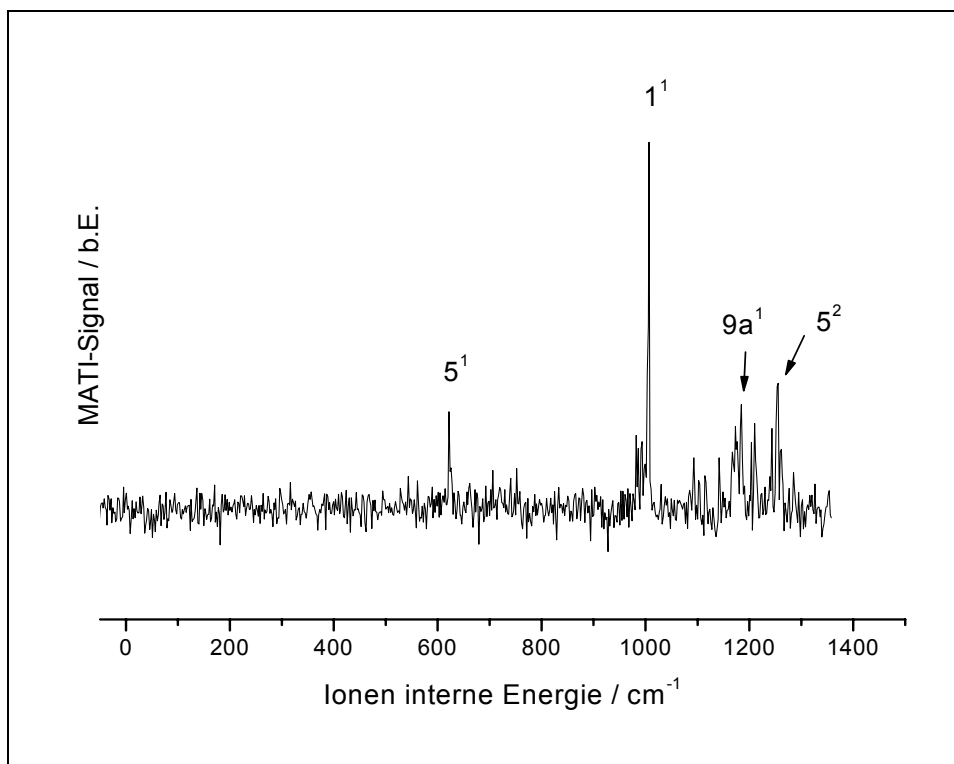


Abbildung 6-26: MATI-Spektrum von Pyrazin über die Schwingung 1^1 .

6.4.8 MATI-Spektren über $6a^1$ und $6a^2$

Da die Schwingung $6a$ bei der Kopplung zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand aktiv ist, wurden Spektren über die Zustände $6a^1$ und $6a^2$ aufgenommen, um einen tieferen Einblick in das System zu erhalten.

Bei den MATI-Spektren über die Zustände $6a$ (Abbildung 6-27a) und $6a^2$ (Abbildung 6-27b) ist die „propensity rule“ erfüllt. Es tritt in dem Spektrum über die $6a$ Schwingung jedoch die $6a^2$ Schwingung mit annähernd ähnlicher Intensität wie die $6a$ Schwingung auf. Im Fall des Spektrums über die $6a^2$ Schwingung tritt die $6a$ Schwingung mit ähnlicher Intensität wie die $6a^2$ Schwingung auf. Diese Tatsache kann als ein Indiz für eine Geometrieänderung entlang der $6a$ Schwingung, bei der Aktivierung des ionischen Grundzustandes, aufgefasst werden. Diese Annahme wird auch durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Berechnungen gestützt.

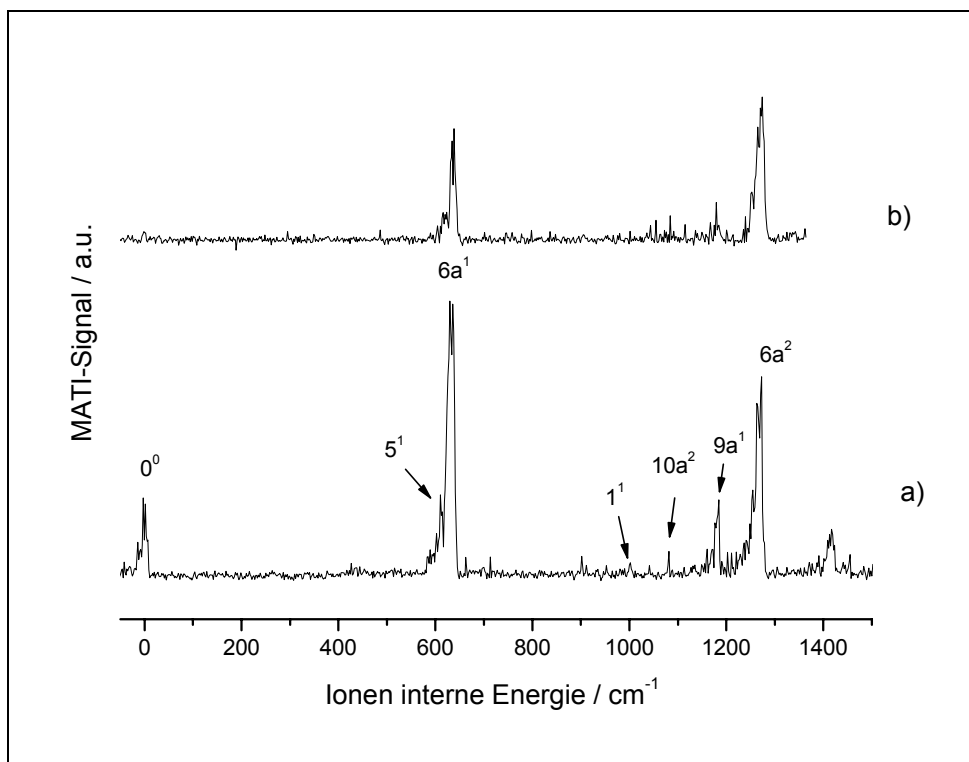


Abbildung 6-27: MATI-Spektren von Pyrazin über die Schwingung a) $6a^1$ und b) $6a^2$.

6.4.9 Mati-Spektrum über die Schwingung 5^16a^1

Das MATI-Spektrum über die 5^16a^1 Schwingung (Abbildung 6-28) zeigt eine deutliche Abweichung von dem ZEKE-Spektrum, das Zhu und Johnson [Zhu93] aufgenommen haben.

In dem von Zhu und Johnson aufgenommenen Spektrum ist der mit Abstand intensivste Peak der Ursprung. In dem Spektrum, das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, ist der intensivste Peak, unter Einhaltung der „propensity rule“, die Schwingung 5^16a^1 .

Zhu und Johnson haben das starke Auftreten des Ursprunges in ihrem Spektrum dem Effekt der internen Schwingungsenergieumverteilung (**IVR**) im ersten angeregten Zustand zugeschrieben.

Wenn es zu einer internen Schwingungsenergieumverteilung kommt, dann lässt sich der oben genannte Unterschied bei den Spektren durch eine mögliche zeitliche Verzögerung zwischen Anregung und Ionisation im Fall der Aufnahme des Spektrums durch Zhu und Johnson erklären. Die Intensitätsverhältnisse der übrigen beobachtbaren

Schwingungen in dem Spektrum, welches von Zhu und Johnson veröffentlicht wurde und in dem Spektrum, das hier vorgestellt wird, sind jedoch sehr ähnlich. Wenn es tatsächlich zu einer internen Schwingungsenergieumverteilung kommt, sollten auch andere Schwingungen in dem Spektrum von Zhu und Johnson mit höherer Intensität auftreten als in dem hier präsentierten Spektrum. Da dies nicht der Fall ist, und der schwingungslose Grundzustand in einem isolierten Molekül durch IVR nicht zu erreichen ist, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Abweichung auf das Auftreten einer effektiven internen Schwingungsenergieumverteilung zurückzuführen ist.

Der schwingungslose Grundzustand wäre durch Schwingungsrelaxation (**VR**) zu erreichen. Bei der Schwingungsrelaxation (**VR**) geht das Molekül, zum Beispiel durch Stöße, in einen energetisch niedrigeren Schwingungszustand über. Das Auftreten von Schwingungsrelaxation im ersten angeregten Zustand wurde von McDonald und Rice [Don80] gezeigt. In Abbildung 6-29 ist das Prinzip der Ionisation nach Schwingungsrelaxation einmal schematisch für zwei Zustände dargestellt. Im ersten Schritt wird die Bande $5a^16a^1$ im S_1 -Zustand angeregt. Von da aus kann das Molekül durch Absorption eines Photons direkt in den ionischen Grundzustand angeregt werden. Üblicherweise werden dabei bevorzugt Ionen im 5^16a^1 Zustand erzeugt und weniger im schwingungslosen Grundzustand.

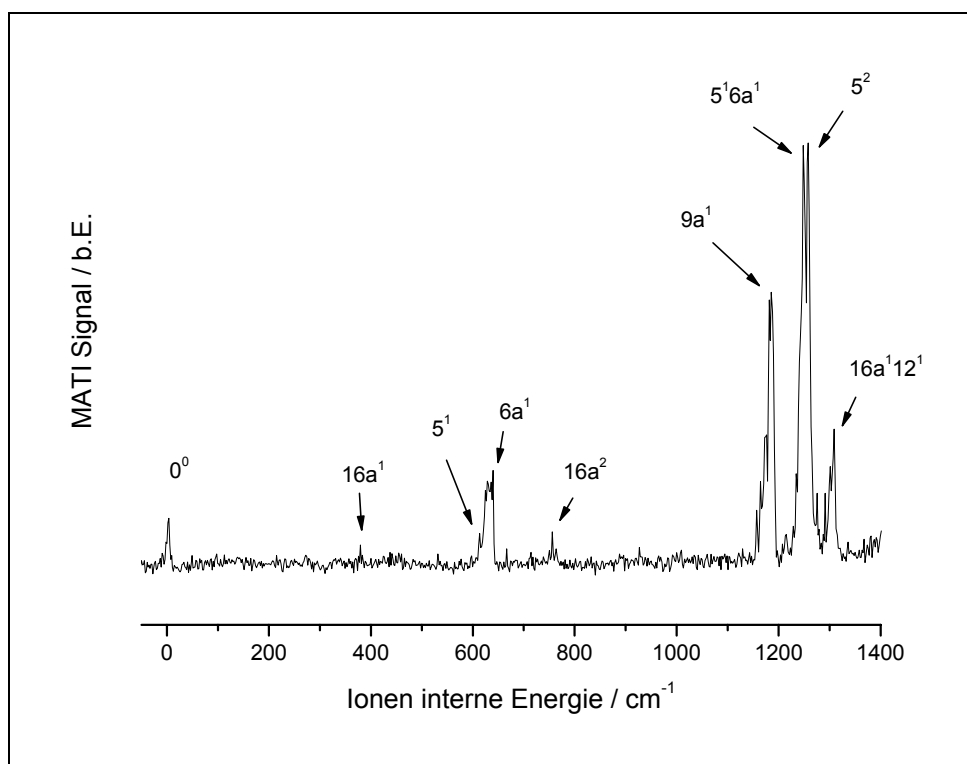


Abbildung 6-28: MATI-Spektrum von Pyrazin über die $5^1 6a^1$ / $9a$ Schwingung.

Kommt es im ersten angeregten Zustand zu einer Schwingungsrelaxation, so relaxiert das Molekül z.B. wieder in den schwingungslosen Grundzustand des S_1 -Zustandes. Wenn das Molekül das Photon des Ionisationslasers erst nach der Relaxation absorbiert, so werden Ionen bevorzugt im schwingungslosen Grundzustand des ionischen Grundzustandes gebildet. Daher könnte man meinen, dass auch durch VR die Intensität des Ursprunges im MATI-Spektrum zunehmen und bei extrem effektiver VR sogar überwiegen könnte. Bei einer genauen Betrachtung der Abbildung erkennt man jedoch, dass das Molekül jetzt mehr Energie absorbieren muß, als wenn es vom ursprünglichen Zustand aus angeregt wird. Im MATI-Spektrum würde ein starker Peak bei 1002 cm^{-1} oberhalb des Ursprunges erscheinen. Dies ist weder in dem Spektrum der Fall, das hier präsentiert wird, noch im Spektrum, welches Zhu und Johnson veröffentlicht haben. Daher kann man die Abweichung des im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Spektrums von dem von Zhu und Johnson veröffentlichten Spektrums nicht durch Schwingungsrelaxation erklären.

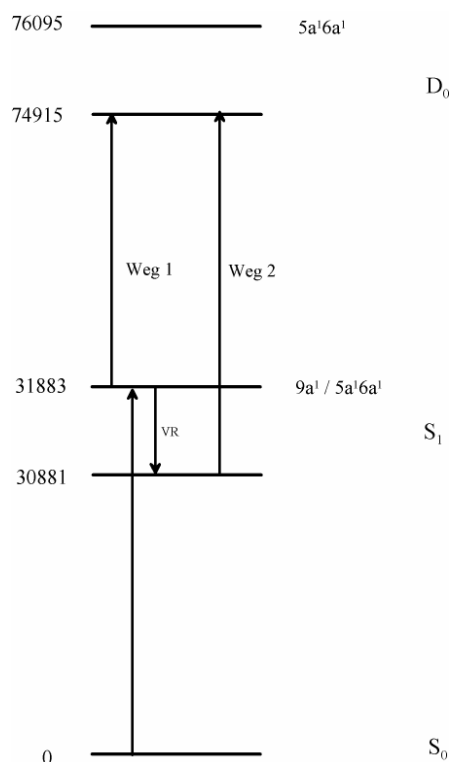


Abbildung 6-29: Ionisationsdynamik von Pyrazin über die $9a$ Schwingung mit und ohne VR.

Das MATI-Spektrum über die 5^16a^1 Schwingung wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrmals aufgenommen, um zu überprüfen, ob die hier durchgeführten Messungen korrekt sind. Dabei wurde insbesondere auf die Laserleistung geachtet. Die

Laserleistung war für niedrigere Wellenlängen sogar etwas niedriger als für höhere, so dass die Abweichungen der Spektren nicht durch Schwankungen in der Laserleistung in dem hier durchgeführten Experiment zu erklären sind. Es ist zu beachten, dass Zhu und Johnson ihr Spektrum über 3500 cm^{-1} aufgenommen haben. Es kann sein, dass die Laserleistung in dem Fall eines so weiten Bereiches nicht konstant war. Dies kann aber nicht mehr überprüft werden.

Aus dem hier erhaltenen Spektrum wird geschlossen, daß es sich bei dem Übergang um die 5^16a^1 Schwingung handelt. Eine zufällige Übereinstimmung in der Frequenz mit der $9a$ Schwingung, wie von Zhu und Johnson vermutet, wird durch das hier erhaltene Spektrum unterstützt. Die vermutete Schwingungsumverteilung wird durch die hier durchgeführten Messungen und Überlegungen aber für sehr unwahrscheinlich gehalten.

Bezeichnung	Zwischenzustand im S_1 -Zustand									
	0^0	$16b_1^1$	$16a_1^1$	$10a^1$	$10a^2$	$6a^1$	$6a^2$	$6a^116a_1^1$	$6a^110a^1$	5^16a^1
0^0	0			0		0				0
$16a^1$	380		380					380		379
$16b^1$	450	454								
$10a^1$	503			505	511				507	
5^1						617				615
$6a^1$	631					633	632			633
$6b^1$	694									
$16a^2$					759			756		757
$16b^2$	893									
1^1					1002	1003				
$6a^116a^1$			1010					1012		
$10a^2$				1079	1081	1081				
$10a^15^1$				1122						
$9a$						1180	1179			1183
$6a^110a^1$									1138	
5^16a^1										1247
5^2										1259
$6a^2$			1270			1272	1271			
$16a^112^1$										1308
$9a^116a^1$								1558		
$6a^216a^1$								1646		

Tabelle 6.19: Schwingungen im D_0 Zustand von Pyrazin

6.4.10 Theoretische Berechnungen

Analog zu den Berechnungen, die bei der Untersuchung von Pyridin und Pyrimidin durchgeführt wurden, gestalteten sich auch die Rechnungen zum Pyrazin. Als erstes wurde der Grundzustand mittels B3LYP/cc-pvtz optimiert und anschließend die Frequenzberechnung durchgeführt. Die erhaltenen Frequenzen stimmen recht gut mit den von Lord et al [Lor57] experimentell bestimmt Frequenzen überein.

Geometrie des ersten angeregten Zustandes

Da kein Anhaltspunkt auf eine starke Geometrieänderung im ersten angeregten Zustand vorliegt, wurde die Geometrieoptimierung mit der planaren Geometrie, die sich aus der Optimierung des Grundzustandes ergab, begonnen. Die Anregungsenergie, die sich mittels CIS Rechnung ergab, liegt bei 4.6372 eV. Der gemessen Wert ergibt sich zu 3.829 eV. Die Abweichung ist wie beim Pyrimidin recht groß. Die Verwendung anderer Verfahren brachte keine Verbesserung des Ergebnisses.

Zur Überprüfung, ob es wie beim Pyridin doch zu einer Geometriestörung im ersten angeregten Zustand kommt, wurden wieder unterschiedliche Startgeometrien verwendet. Diese wurden durch Verrücken der Geometrie entlang der Schwingungen 16b, 16a, 4 und 12 erhalten. Unabhängig von der Wahl der Startgeometrie ergibt sich nach Optimierung immer eine planare Geometrie der Symmetrie D_{2h} .

Die Geometrieänderung bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes zeigt einen Überlapp mit dem Eigenvektor der 6a Schwingung. Dadurch lässt sich das starke Auftauchen der Obertöne der 6a Schwingung im REMPI-Spektrum erklären.

Schwingungsfrequenzen im ersten angeregten Zustand

Die Rechnungen geben den allgemeinen Trend der Veränderung bei den Frequenzen zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand recht gut wieder. Die großen Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass sich im ersten angeregten Zustand fast alle Schwingungen anharmonisch verhalten. Die Berechnungen wurden jedoch für harmonische Potentiale durchgeführt.

Geometrie des ionischen Grundzustandes

Ebenso wie beim ersten angeregten Zustand ist die optimierte Geometrie unabhängig von der gewählten Startgeometrie immer eine planare Geometrie der Symmetrie D_{2h} .

Die Berechnung der Ionisationsenergie wurde analog zu den Rechnungen beim Pyridin und beim Pyrimidin durchgeführt. Die Ionisationsenergie ergab sich dabei zu 9.134 eV. Die berechnete Ionisationsenergie stimmt recht gut mit der gemessenen Energie von 9.288 eV überein. Daher kann man davon ausgehen, dass die berechnete Geometrie die Realität gut widerspiegelt.

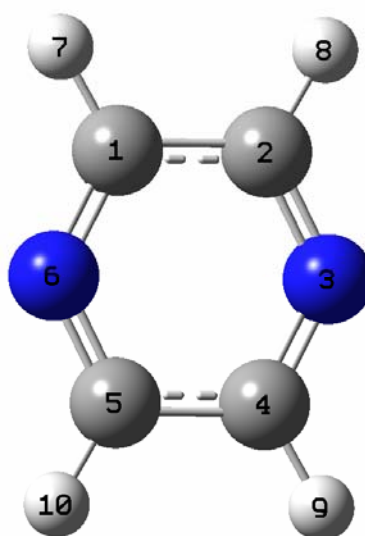


Abbildung 6-30: Pyrazin mit Kennzeichnung der einzelnen Atome

	S_0	S_1	D_0
C_1-C_2	1.3911	1.3893	1.4267
C_1-N_6	1.3318	1.3416	1.3
C_1-H_7	1.0837	1.0675	1.0842
$C_2-C_1-N_6$	121.88	119.11	117.47
$N_6-C_1-H_7$	117.27	120.52	121.83
$C_2-C_1-H_7$	120.84	120.35	120.68

Tabelle 6.20: Berechnete Geometrien von Pyrimidin

Die Geometrieänderung vom ersten angeregten Zustand in den ionischen Grundzustand zeigt einen Überlapp, sowohl mit dem Eigenvektor der Schwingung 6a,

als auch mit dem Eigenvektor der Schwingung 6b. Dieses Tatsache klärt zum einen das Auftauchen der 6b Schwingung im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes, als auch die große Intensität der 6a² Schwingung im MATI-Spektrum über die 6a Schwingung.

Schwingungsfrequenzen im ionischen Grundzustand

Die berechneten und gemessenen Frequenzen stimmen recht gut überein. Die einzige Abweichung tritt bei der Berechnung der Schwingungen 6a und 6b auf. Ebenso wie beim Pyrimidin wird die Frequenz der 6b Schwingung kleiner berechnet als die der 6a Schwingung. Aus den Messungen ergibt sich aber, dass die Frequenz der Schwingung 6b größer ist als die der 6a Schwingung.

Mode	Symm.	¹ A _g (S ₀)		¹ B _{3u} (S ₁)		² A _g (D ₀)	
		Exp. ^a	DFT(C _{2v})	Exp	CIS(C _{2v})	Exp.	DFT(C _{2v})
6a	A _g	596	612	584	669	633	665
1	A _g	1015	1041	967	1073	1003	1036
9a	A _g	1230	1252	1102	1291	1180	1213
8a	A _g	1582	1613		1645		1495
2	A _g	3055	3169		3400		3185
10a	B _{1g}	919	949	383	607	503	424
4	B _{2g}	756	782	623	551		649
5	B _{2g}	983	1000	509	980	621	944
6b	B _{3g}	704	719		708	694	645
3	B _{3g}	1346	1377		1429		1306
8b	B _{3g}	1525	1577		1249		1644
7b	B _{3g}	3040	3148		3364		3158
16a	A _u	341	351	399	482	380	408
17a	A _u	960	1011		1007		963
12	B _{1u}	1021	1035		393		768
18a	B _{1u}	1136	1165		1052		1139
19a	B _{1u}	1484	1516		1505		1462
13	B _{1u}	3012	3150		3364		3164
18b	B _{2u}	1063	1090		1146		983
14	B _{2u}	1149	1214		1188		1426
19b	B _{2u}	1416	1444		1463		1165
20	B _{2u}	3063	3163		3394		3177
16b	B _{3u}	420	437	235	304	450	476
11	B _{3u}	785	808	759	838	815	782

Tabelle 6.21: Gemessene und berechnete Schwingungen von Pyrazin

^a Aus [Lor57]

6.4.11 Zusammenfassung

Aus den Untersuchungen, die am Pyrazin durchgeführt wurden, konnten folgende Erkenntnisse gezogen werden.

Die Schwingung 10a weist in Kombination mit anderen Schwingungen (6a, 16a, und 11) im ersten angeregten Zustand eine negative Anharmonizität auf, die auf die starke Schwingungskopplung mit dem zweiten angeregten Zustand zurückzuführen ist.

Im ionischen Grundzustand ist die negative Anharmonizität nur noch in Kombination mit der Schwingung 11 zu entdecken. Das Potential der 10a Schwingung weist jedoch die gleiche starke positive Anharmonizität wie im ersten angeregten Zustand auf. Die Spektren über die Zustände 10a und $10a^2$ zeigen, dass die Potentialform dieser Schwingung in beiden betrachteten Zuständen ähnlich ist. Daraus wird geschlossen, dass die Schwingung 10a auch in einer Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand mit einem Zustand der Symmetrie B_{3u} aktiv ist. Dies deckt sich mit der theoretischen Arbeit von Hahn und Stock [Hah01].

Für die Schwingung 16a konnten das Auftreten solcher negativen Anharmonizitäten, wie bei der 10a Schwingung, im ersten angeregten Zustand das erste Mal nachgewiesen werden. Diese zeigen eine ähnliche Stärke wie die bei der 10a Schwingung. Es wird daraus geschlossen, dass auch diese Schwingung bei der Schwingungskopplung des ersten angeregten Zustandes berücksichtigt werden muß. Des Weiteren erhöht sich die Frequenz der 16a Schwingung beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Dies lässt üblicherweise auf eine Schwingungskopplung an den Grundzustand schließen. So eine Kopplung ist jedoch aus Symmetriegründen verboten. An welchen Zustand die 16a Schwingung koppelt, konnte noch nicht festgestellt werden. Dazu sind noch tiefer gehende Untersuchungen nötig.

Im ionischen Grundzustand sind keine negativen Anharmonizitäten mehr feststellbar. Das Auftauchen der 16a Schwingung im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten Zustandes wird als ein Hinweis auf eine Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand durch diese Schwingung gedeutet. Auch hier kann noch nicht genau gesagt werden, mit welchem Zustand der ionische Grundzustand koppelt.

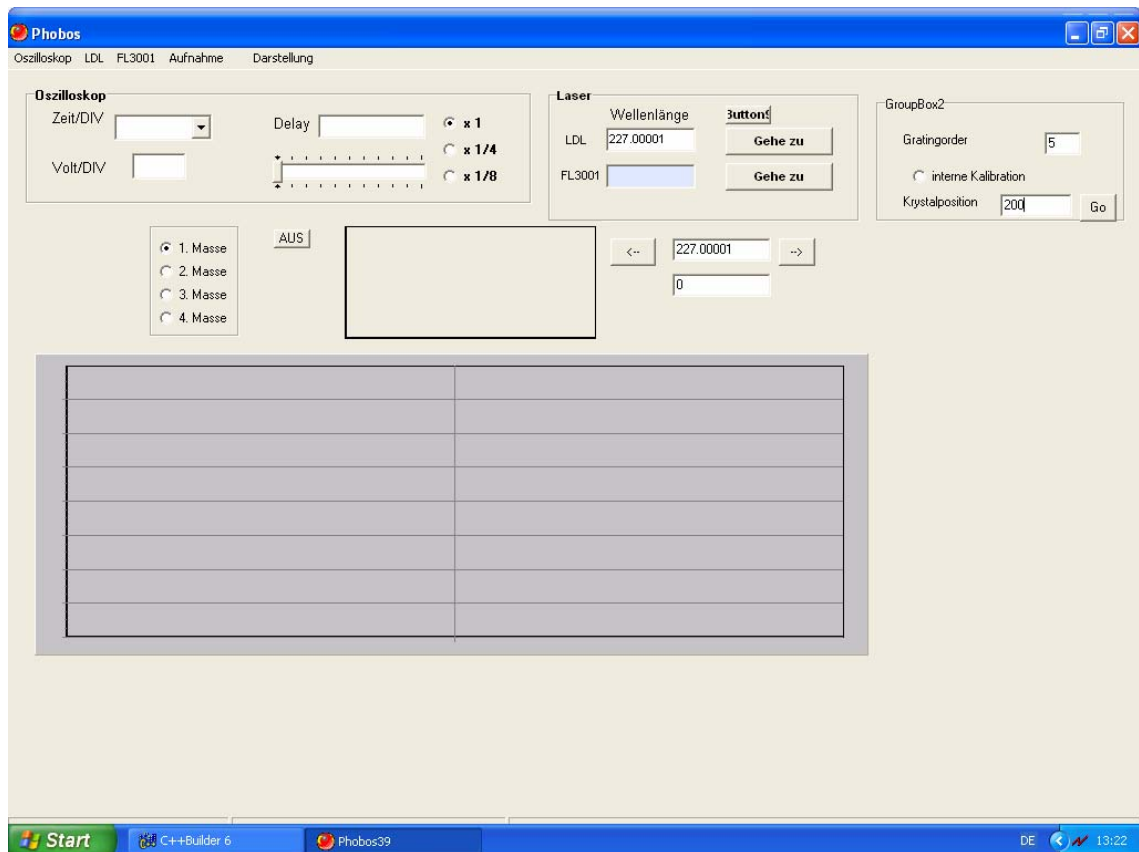
Das Auftreten einer starken Schwingungsenergieumverteilung im ersten angeregten Zustand bei Aktivierung der Schwingung 5^16a^1 , das von Zhu et al. [Zhu93] für das Aussehen ihres ZEKE-Spektrums über diesen Zustand verantwortlich gemacht wird, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Das hier erhalten Spektrum zeigt keinen Hinweis auf das Auftreten eines solchen Effektes.

Mehrere Schwingungen im ersten angeregten Zustand und im ionischen Grundzustand konnten das erste Mal bezeichnet werden. In anderen Fällen konnten vorher getroffene Bezeichnungen bestätigt oder widerlegt werden.

Kapitel 7 Erweiterung der Meßsoftware

In diesem Kapitel werden die Erweiterungen und Veränderungen, welche an der Software, die zur Ansteuerung der Laser und zur Datenaufnahme gemacht wurden, dargestellt. Es lagen bis jetzt zwei Programme vor, mit denen jeweils die beiden verschiedenen Farbstofflaser angesteuert werden konnten. Im Laufe der Arbeit wurde ein Programm so erweitert, dass mit diesem Programm die Ansteuerung beider Laser möglich ist.

7.1 Die Benutzeroberfläche



7.2 Menüpunkte

7.2.1 Oszilloskop

Dieses Menü dient zum Verbinden des Computers mit dem Oszilloskop. Die Verbindung erfolgt dabei über eine GPIB-Karte. Die Einstellung der Anzeige des Oszilloskops lässt sich dabei einfach über die Benutzeroberfläche steuern. Zur Datenaufnahme lassen sich bis zu vier Massenfenster setzen. Bei der Datenaufnahme wird dann das Signal über den gewählten Bereich integriert.

7.2.2 LDL

Dieser Menüpunkt wurde im Rahmen dieser Arbeit dem bestehenden Programm hinzugefügt, um auch den LDL Laser ansteuern zu können.

Mit dem Untermenüpunkt Wellenlängenscan ist es möglich, die Wellenlänge des Lasers kontinuierlich durchzuscannen, ohne dabei ein Spektrum aufzunehmen.

Mit dem Untermenüpunkt Scan wird der Laser durchgescannt und dabei ein Spektrum über die gewählten Massenbereiche aufgenommen.

Eine Kalibration des Kristalls ist mit Hilfe des Menüpunktes Kristallkalibration möglich. Die Kalibration erfolgt über zwei Messpunkte. Erst wird der LDL-Laser auf eine Wellenlänge eingestellt. Dann kann man den Kristall mit den beiden Schaltflächen \leftarrow und \rightarrow solange verfahren, bis die Leistung optimal ist. Durch Klicken auf den OK Button wird dieses Wertepaar gespeichert und der zweite Punkt kann eingegeben werden. Nach dem Bestätigen des zweiten Messpunktes wird die Kalibration durchgeführt und intern gespeichert. Zusätzlich zur Kalibration ist es möglich, einen Offset einzustellen.

Die Kalibration des Kristalls war bis dahin nur über ein separates DOS-Programm möglich. Da dieses jedoch auf den neuen Computerboards nicht mehr läuft, war das Einbinden dieses Menüpunktes wichtig, damit sich der LDL-Laser von jedem Rechner aus ansteuern lässt.

7.2.3 FL3001

Auch bei diesem Menüpunkt wurden einige Veränderungen vorgenommen. So wurde, wie bei dem LDL-Laser, der Menüpunkt Wellenlängenscan, der ein Durchscannen der Wellenlänge ohne gleichzeitige Aufnahme eines Spektrums erlaubt, hinzugefügt.

Des Weiteren wurde eine automatische Kristallkalibration hinzugefügt. Bei dieser wird der Wellenlängenbereich eingegeben, auf dem der Kristall kalibriert werden soll. Die Leistung des frequenzverdoppelten Laserlichtes wird dabei mittels einer Photodiode gemessen und auf dem Oszilloskop dargestellt. Das Programm ermittelt dann zu vorgegebener Schrittweite, die jeweils optimale Kristallposition zu einer Wellenlänge. Diese Parameter werden in einer Datei gespeichert.

Bei Wahl der internen Kalibration greift das Programm auf eben erwähnte Datei zurück. Ist die interne Kalibration nicht ausgewählt, so erfolgt die Kalibration mit Hilfe eines Polynoms, für welches die Parameter vorher berechnet werden müssen. Dazu wird per Hand im zu kalibrierenden Wellenlängenbereich im Abstand von 0.5 nm die optimale Kristallposition zur Wellenlänge ermittelt. Mit Hilfe von Mathcad werden dann die Parameter des Polynoms aus diesen Daten berechnet.

7.2.4 Aufnahme

Unter diesem Menüpunkt kann mit Hilfe des Untermenüpunktes Einzelbild der momentan dargestellt Bereich des Oszilloskops gespeichert werden.

Die Aufnahme eines Spektrums mit dem FL3001-Lasers erfolgt über den Menüpunkt Scan.

Kapitel 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein bestehender Versuchsaufbau zur Aufnahme von MATI-Spektren weiterentwickelt, um eine möglichst hohe Signalintensität zu erhalten. Mit dem bereits vorhandenen Aufbau war es nur möglich gewesen, Substanzen zu messen, die schon ein sehr starkes Einfarbensignal aufwiesen. Durch einige Modifikation gelang es, die Intensität des MATI-Signals um einen Faktor größer 15 zu erhöhen.

Eine Modifikation bestand darin, die beiden verwendeten Farbstofflaser von einem anstatt von zwei Nd-YAG-Lasern zu pumpen. Bei dem Einsatz von zwei verschiedenen Pumplasern kommt es zu einem zeitlichen Jitter der beiden Laser. Dies führt dazu, dass schon beim Übergang vom Einfarben- zum Zweifarben-Signal Intensitätsverluste von bis zu 70% auftraten. Durch die Verwendung eines Pumplasers konnten die Verluste auf nahezu Null verringert werden.

Weitere Intensitätsverluste traten dann bei der zeitlichen Verzögerung zwischen Anregung der Moleküle und der Feldionisation auf. Bei der zeitlichen Verzögerung wurde so vorgegangen, dass zuerst ein unverzögertes Signal erzeugt wurde und dann schrittweise die Verzögerungszeit erhöht wurde. Dabei wurde versucht, die auftretenden Verluste durch Variation der Reflektorspannungen zu kompensieren. Dieses Verfahren war sehr zeitaufwendig und es kam häufig vor, dass man trotz anfänglich intensiven Signals nicht die nötige Verzögerungszeit erreichte, bevor das Signal ganz verschwunden war. Dann blieb einem nichts anderes übrig, als mit anderen Reflektorspannungen die ganze Prozedur von vorne zu beginnen. Auch bei optimaler Einstellung betrugen die Verluste vom unverzögerten Einfarbensignal bis zum verzögerten Zweifarbensignal knapp 90%.

Anstatt bei der Verzögerung die Reflektorspannung nachzuregeln wird jetzt ein anderer Weg beschritten. Und zwar verlegt man den Anregungsort bei der Verzögerung weiter in Richtung Repeller, so dass sich die Moleküle zur Zeit der Ionisation an der gleichen Position in der Ionenquelle befinden wie bei der unverzögerten Ionisation.

Dies führt dazu, dass bei der Verzögerung keine nennenswerten Verluste mehr auftreten.

Mit dem optimierten Aufbau wurden im nächsten Schritt Untersuchungen an Azabenzolen durchgeführt.

Für das einfachste Azabenzol Pyridin lagen bis zu den hier durchgeführten Messungen keine schwingungsaufgelösten Daten über den ionischen Grundzustand vor.

Selbst die Ionisationsgrenze, welche eine wichtige Größe zum Beispiel bei der Berechnung thermodynamischer Größen spielt, war nur recht ungenau bestimmt. Durch die hier durchgeführten Messungen war es möglich, die adiabatische Ionisationsenergie zu 9.1978 ± 0.0008 eV zu bestimmen. Der bis dahin genaueste Wert betrug 9.26 eV.

Zusätzlich zur Bestimmung der Ionisationsenergie war es möglich, eine Vielzahl von Schwingungen im ionischen Grundzustand zuzuordnen.

Durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen war es zudem möglich, die Geometrie des ionischen Grundzustandes zu bestimmen. Diese ist der des neutralen Grundzustandes sehr ähnlich. Es kommt jedoch zu einer Verkürzung der C-N-C Bindungen bei der Aktivierung des ionischen Grundzustandes.

Des Weiteren konnte durch die Messungen gezeigt werden, dass es im ersten angeregten Zustand zu einer weit größeren Geometriestörung entlang der 16b Schwingung kommt, als es bis dahin vermutet wurde. Diese Geometriestörung hat eine Reduktion der Symmetrie von C_{2v} zu C_s zur Folge. Das Potential der 16b Schwingung weist dabei ein doppeltes Minimum auf. Bis jetzt war die Wallhöhe mit 4 cm^{-1} angegeben. Diese muss jedoch viel größer sein, um das Auftreten einer solchen Störung, wie sie hier gezeigt werden konnte, zu gewährleisten.

Die Erkenntnis, dass es zu einer Geometriestörung im ersten angeregten Zustand kommt, ist aus mehreren Gründen von großen Interesse.

Bei der Optimierung der Geometrie mit quantenchemischen Programmen kamen je nach verwendeten Verfahren entweder gestörte oder nicht gestörte Geometrien heraus. Bis jetzt war es nicht möglich zu entscheiden, welches der Verfahren die richtigen Ergebnisse liefert. Zu bemerken ist dabei, dass das CIS Verfahren zur Frequenzberechnung bei einer planaren Geometrie sofort eine imaginäre Frequenz für die 16b Schwingung ergibt, was darauf schließen lässt, dass es sich bei der planaren Geometrie nicht um die Gleichgewichtsgeometrie handelt. Für eine entlang der 16b

Schwingung gestörte Geometrie verschwindet diese imaginäre Frequenz. Die Verwendung des CASSCF Verfahren, welches genauer ist als das CIS Verfahren, liefert je nach Verwendung des aktiven Raums eine planare oder eine nicht planare Minimumsstruktur.

Auch für die Berechnung von Wallhöhen bei Potentialflächen mit doppeltem Minimum ist das hier vorliegende Ergebnis wichtig. So sind alle bis jetzt berechneten Wallhöhen wesentlich höher als 4 cm^{-1} . Bis jetzt wurde gedacht, daß die Verfahren die Wallhöhe überschätzten. Die hier durchgeführten Messungen zeigen aber, daß die berechneten Werte die Realität eher widerspiegeln, als die bis dahin angenommene Wallhöhe von 4 cm^{-1} .

Fluoreszenzlebensdauermessungen haben gezeigt, dass die Lebensdauern von Zuständen, bei denen die $16b$ Schwingung mit angeregt ist, im ersten angeregten Zustand signifikant größer sind als die der anderen Zustände. Diese Tatsache lässt sich auch durch die Störung entlang der $16b$ Schwingung erklären. So eine Störung kann die Fluoreszenzquantenausbeute erhöhen, was zu einer Erniedrigung der Intersystem-crossing-Quantenausbeute führt und damit eine Erhöhung der Lebensdauer zur Folge hat.

Pyrimidin wurde mit einem besonderen Augenmerk auf eine vermutete Geometriestörung im ionischen Grundzustand untersucht. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Messungen zeigen aber, dass es zu keiner solchen Geometriestörung kommt. Die Geometrie konnte durch Vergleich zwischen Rechnung und Experiment im ionischen Grundzustand bestimmt werden. Es handelt sich dabei um eine planare Geometrie der Symmetrie C_{2v} .

Für den ersten angeregten Zustand konnte gezeigt werden, dass die Potentialflächen der Schwingungen $6b$ und 4 , für die ein doppeltes Minimum vermutet wurde, ein einfaches Minimum besitzen. Des Weiteren wurde das Auftreten einer Fermieresonanz zwischen der Schwingung 1^1 und $16a^4$ festgestellt.

Durch Vergleich zwischen Messungen und theoretischen Berechnungen konnte die Geometrie in diesem Zustand bestimmt werden. Die Frequenzverschiebungen von Schwingungen, die für das Auftreten einer Schwingungskopplung in diesem Zustand verantwortlich gemacht werden, ließen sich durch Vergleich der Geometrieänderung bei Aktivierung des ersten angeregten Zustandes erklären. Durch diese Ergebnisse wird

zwar das Auftreten von Schwingungskopplungen im ersten angeregten Zustand nicht ausgeschlossen, für die Erklärung der Frequenzverschiebung sind sie aber nicht nötig.

Pyrazin zeichnet sich durch sehr starke Schwingungskopplung zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand, sowie dem ionischen Grundzustand und dem ersten angeregten ionischen Zustand aus. Eine Kenntnis der genauen Bezeichnung der Schwingungen, deren Frequenzen und deren Potentialformen ist daher von großem Interesse. Aufgrund der starken Schwingungskopplung ist die Bezeichnung der beobachteten Schwingungen jedoch recht schwer. Daher ist die Bezeichnung der Schwingungen im ersten angeregten Zustand und im ionischen Zustand nicht in allen Fällen wirklich eindeutig. Die Ergebnisse dieser Arbeit leisten einen Beitrag, um die Bezeichnungen in einigen Fällen zu verifizieren und in anderen Fällen zu widerlegen.

Die Schwingung 10a ist die einzige Schwingung, die alleine für eine Kopplung sowohl im neutralen Molekül, als auch im ionischen Molekül zwischen den betrachteten Zuständen sorgen kann. Die Untersuchung dieser Schwingung ist daher von fundamentalem Interesse. Die Schwingung 10a weist in Kombination mit anderen Schwingungen (6a, 16a, und 11) im ersten angeregten Zustand eine negative Anharmonizität auf, die auf die starke Schwingungskopplung mit dem zweiten angeregten Zustand zurückzuführen ist. Im ionischen Grundzustand ist die negative Anharmonizität nur noch in Kombination mit der Schwingung 11 zu entdecken. Das Potential der 10a Schwingung weist jedoch die gleiche starke positive Anharmonizität wie im ersten angeregten Zustand auf. Die Spektren über die Zustände 10a und $10a^2$ zeigen, dass die Potentialform dieser Schwingung in beiden betrachteten Zuständen ähnlich ist. Daraus wird geschlossen, dass die Schwingung 10a auch aktiv in einer Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand mit einem Zustand der Symmetrie B_{3u} ist. Dies deckt sich mit der theoretischen Arbeit von Hahn und Stock [Hah01].

Für die Schwingung 16a im ersten angeregten Zustand konnte das Auftreten solcher negativen Anharmonizitäten, wie bei der 10a Schwingung, das erste Mal nachgewiesen werden. Diese zeigen eine ähnliche Stärke wie die bei der 10a Schwingung. Es wird daraus geschlossen, dass auch diese Schwingung bei der Schwingungskopplung des ersten angeregten Zustandes berücksichtigt werden muß. Des Weiteren erhöht sich die Frequenz der 16a Schwingung beim Übergang vom Grundzustand in den ersten

angeregten Zustand. Dies lässt üblicherweise auf eine Schwingungskopplung an den Grundzustand schließen. So eine Kopplung ist jedoch aus Symmetriegründen verboten. An welchen Zustand die 16a Schwingung koppelt, konnte noch nicht festgestellt werden. Dazu sind noch tiefer gehende Untersuchungen nötig. Im ionischen Zustand sind keine negativen Anharmonizitäten mehr feststellbar. Das Auftauchen der 16a Schwingung im MATI-Spektrum über den Ursprung des ersten angeregten wird als ein Hinweis auf eine Schwingungskopplung im ionischen Grundzustand durch diese Schwingung gedeutet. Auch hier kann noch nicht genau gesagt werden mit welchem Zustand der ionische Grundzustand koppelt.

Da die genaue Zuordnung der Schwingungen in den betrachteten Zuständen, wie schon erwähnt, sehr wichtig ist, werden hier noch einmal in Form einer Tabelle alle neu bestimmten fundamentalen Schwingungen, sowie die fundamentalen Schwingung deren Bezeichnung das erste Mal bestätigt werden konnte, dargestellt.

Mode	Pyridin		Pyrimidin		Pyrazin	
	S1	D0	S1	D0	S1	D0
6a		592				
1					967	1003
12		1105				
18a		1057				
6b	633	635		511		
16a	411	314	238		399	380
10a	323	610				
16b		395			235	450
11		573		990		
4		555	447	575	759	815
10b			801	913		
5				823		

Kapitel 9 Ausblick

Nach den Messungen an den erwähnten Azabenzolen ist es interessant, zum Beispiel die DNA Basen, deren Grundgerüst das Pyrimidin ist, zu messen. Diese besitzen aber einen recht hohen Schmelzpunkt und sind daher mit dem bestehenden Versuchsaufbau noch nicht zu messen. In diesem Arbeitskreis sind auch Untersuchungen an Tryptophan [Alt], welches sich auch nur schwer durch heizen in die Gasphase bringen lässt, durchgeführt worden. Zu diesen Untersuchungen zählten unter anderem Lebensdauermessungen unterschiedlicher Konformere im ersten angeregten Zustand. Dabei ist es schwer zu unterscheiden, ob es sich bei einigen Peaks im Spektrum um ein Konformer oder eine Heiße- bzw. Sequenzbande handelt. Die Untersuchung dieses Moleküls mit Hilfe der MATI-Spektroskopie kann in einigen Fällen zu einer fundierten Entscheidung verhelfen.

Mit dem bestehenden Versuchsaufbau ist es zur Zeit nur möglich, Moleküle zu messen, die sich durch heizen in die Gasphase bringen lassen. Um vernünftige Messergebnisse zu erhalten darf die Temperatur dabei 130°C nicht überschreiten. Im Rahmen dieser Arbeit ist schon damit begonnen worden, erste Versuche zur Messung laserdesorbierter Moleküle zu unternehmen. Zum Einsatz kommt zur Zeit noch ein CO₂-Laser. Es ist schon gelungen, Massenspektren verschiedener laserdesorbierter Moleküle aufzunehmen. Da die Frequenz des CO₂-Laser im Bereich der Schwingung der Moleküle liegt, ist die Kühlung der Moleküle zur Zeit noch sehr schlecht. Es ist daher noch nicht gelungen, ein REMPI-Spektrum von laserdesorbierten Molekülen aufzunehmen. In Zukunft soll der CO₂-Laser gegen einen Nd-YAG-Laser ausgetauscht werden, mit dem es möglich sein sollte, REMPI-Spektren von laserdesorbierten Molekülen zu erhalten.

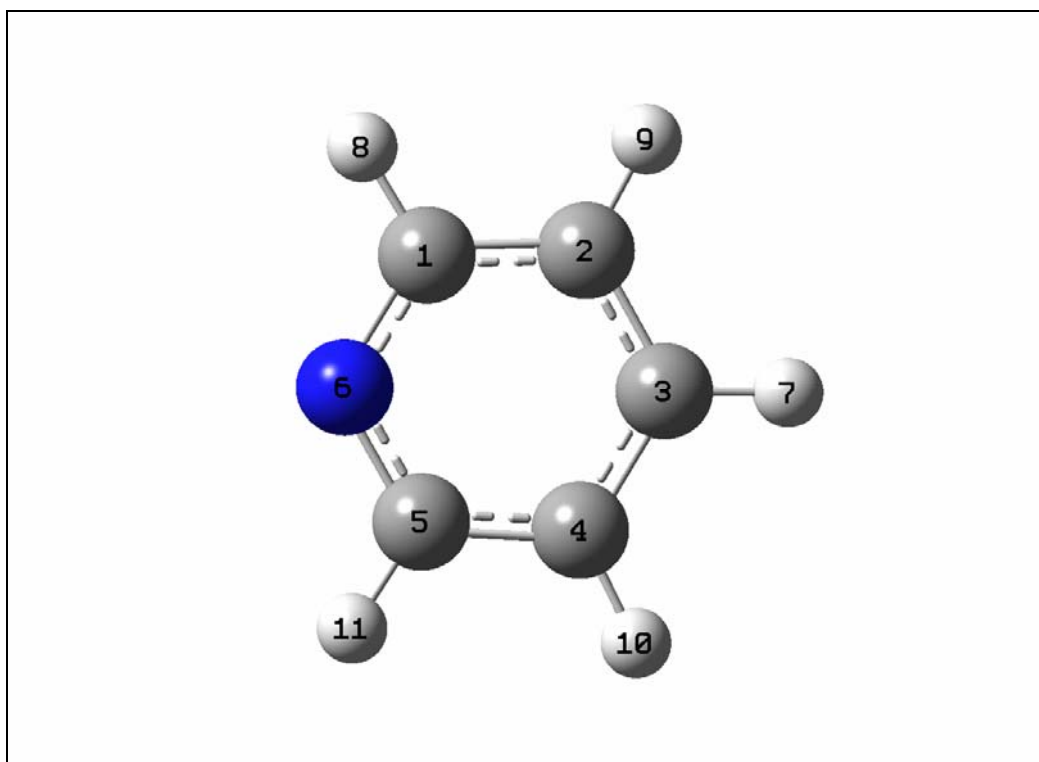
Eine weitere sinnvolle Entwicklung ist der Aufbau eines VUV-Lasersystems zur Aufnahmen von Ein-Photonen-MATI-Spektren. Wie schon erwähnt, ist der Vorteil der Aufnahme von MATI-Spektren mittels REMPI der, daß man in einem Spektrum

gleichzeitig Informationen über den gewählten Zwischenzustand und den ionischen Zustand erhält. Dieser Vorteil kann aber auch ein Nachteil sein. Im Allgemeinen ist der Grundzustand von Molekülen recht gut bekannt. Die angeregten Zustände sind meistens weniger gut vermessen. Kommt es wie beim Pyrazin zu starken Schwingungskopplungen im angeregten Zustand, so ist es schwer aus dem MATI-Spektrum zu entscheiden, aus welchem Zustand die gewonnenen Informationen stammen. Wenn man aber ein Molekül sowohl mit Einphotonen- als auch mit Mehr-Photonen MATI-Spektroskopie untersucht, kann man genau entscheiden, welchem Zustand die Auftretenden Effekte zuzuordnen sind. Die Untersuchung von Molekülen und insbesondere die Zuordnung der beobachteten Schwingungen wird dann wesentlich vereinfacht.

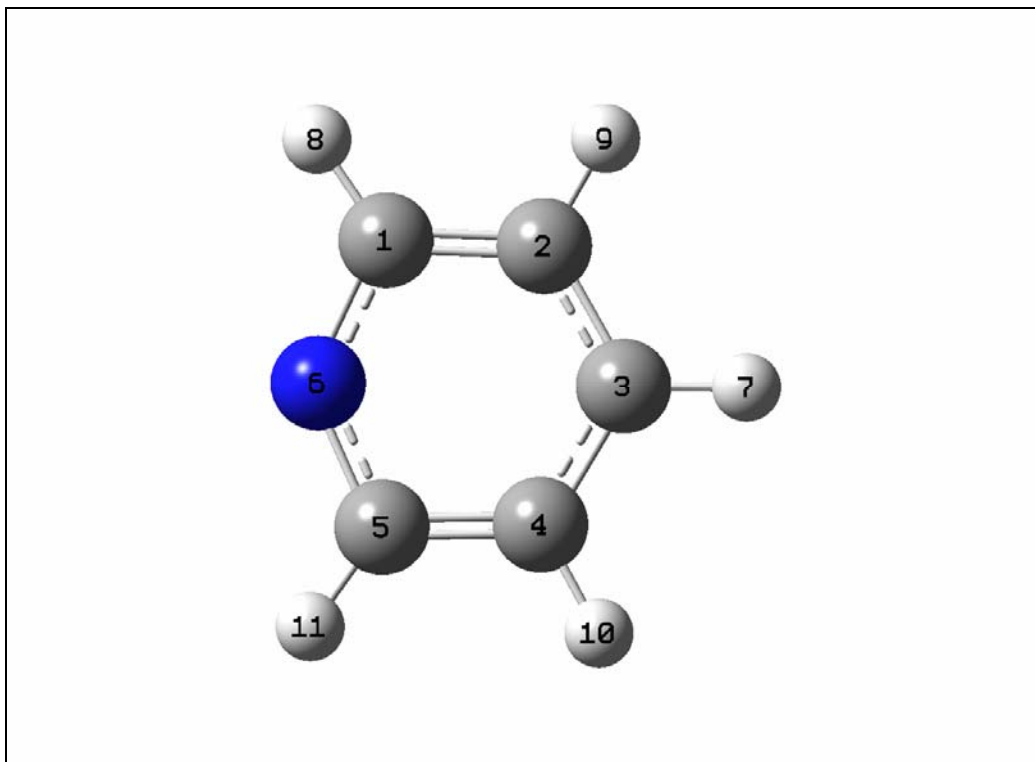
Anhang

Berechnete Strukturen, Energien und Schwingungsfrequenzen von Pyridin

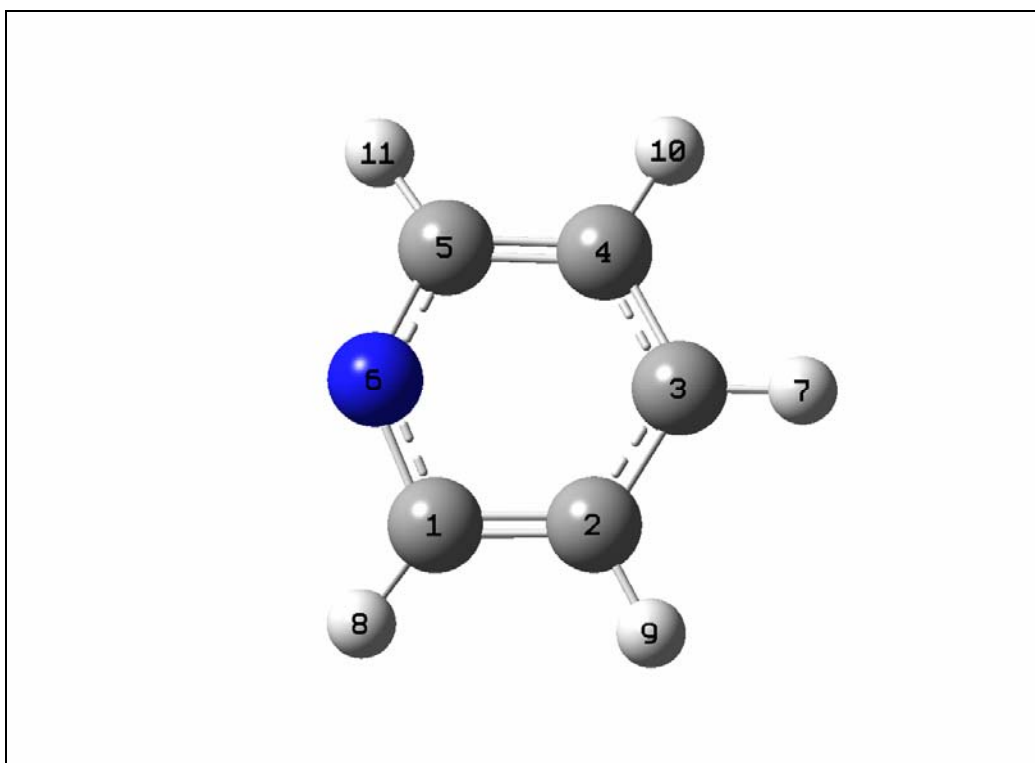
Grundzustand S_0 (C_{2v})

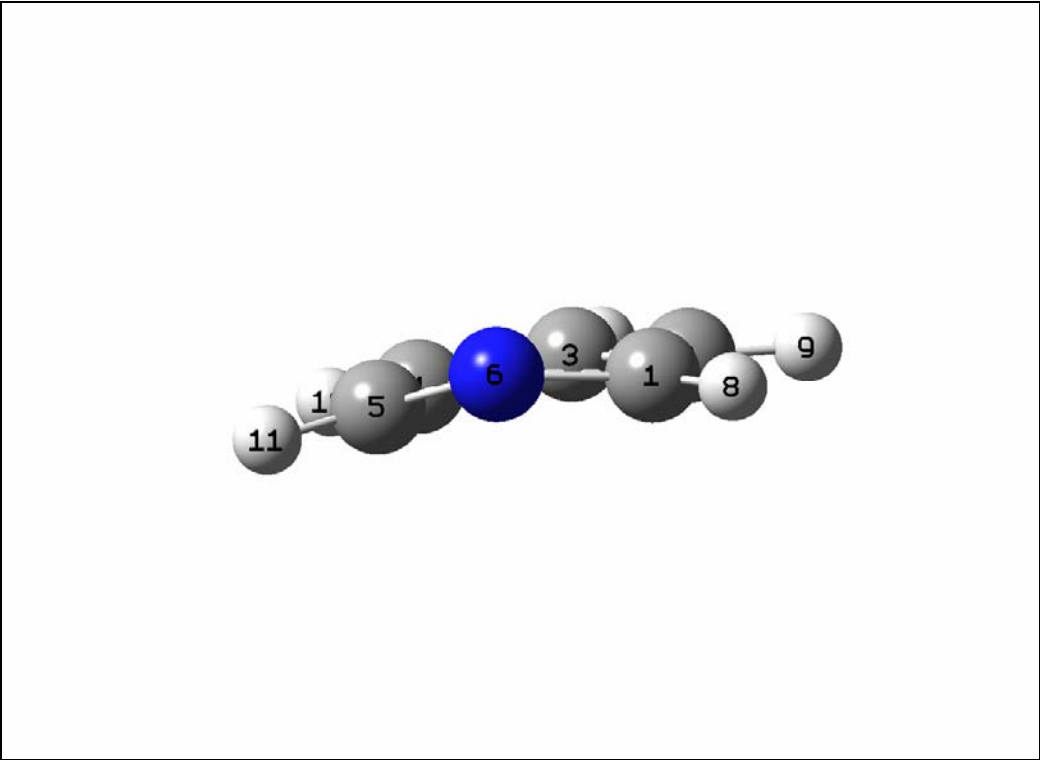


Erster angeregte Zustand S_1 (C_{2v})

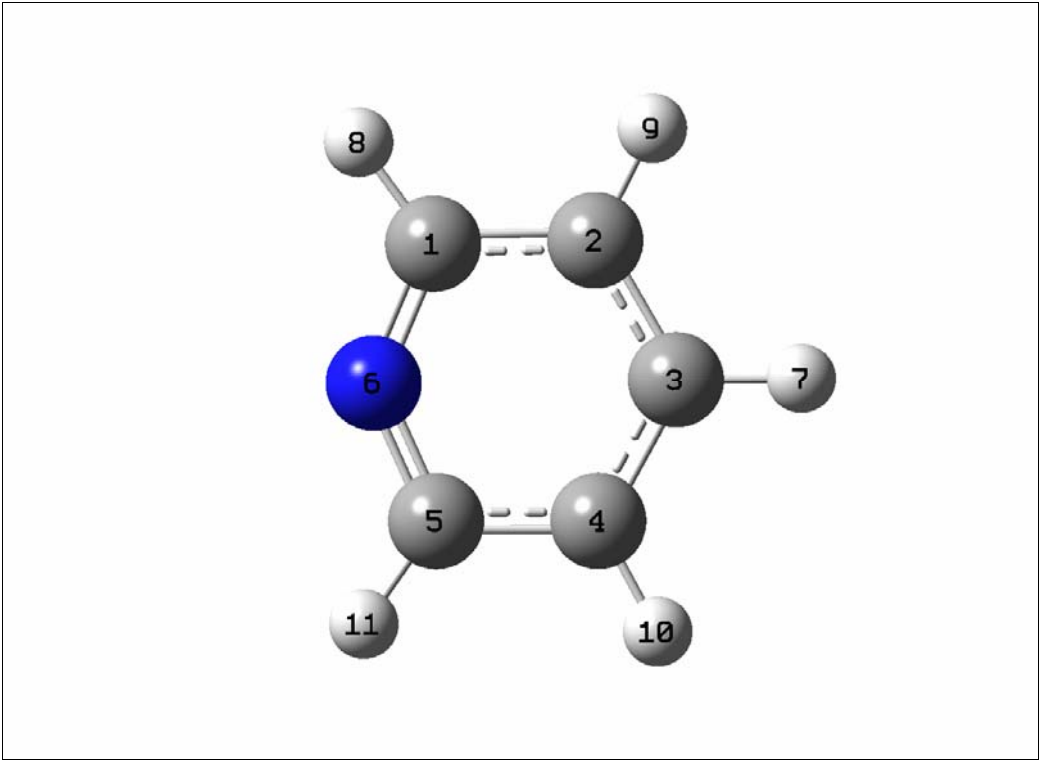


Erster angeregte Zustand S_1 (C_s)





Ionischer Grundzustand D_0 (C_{2v})

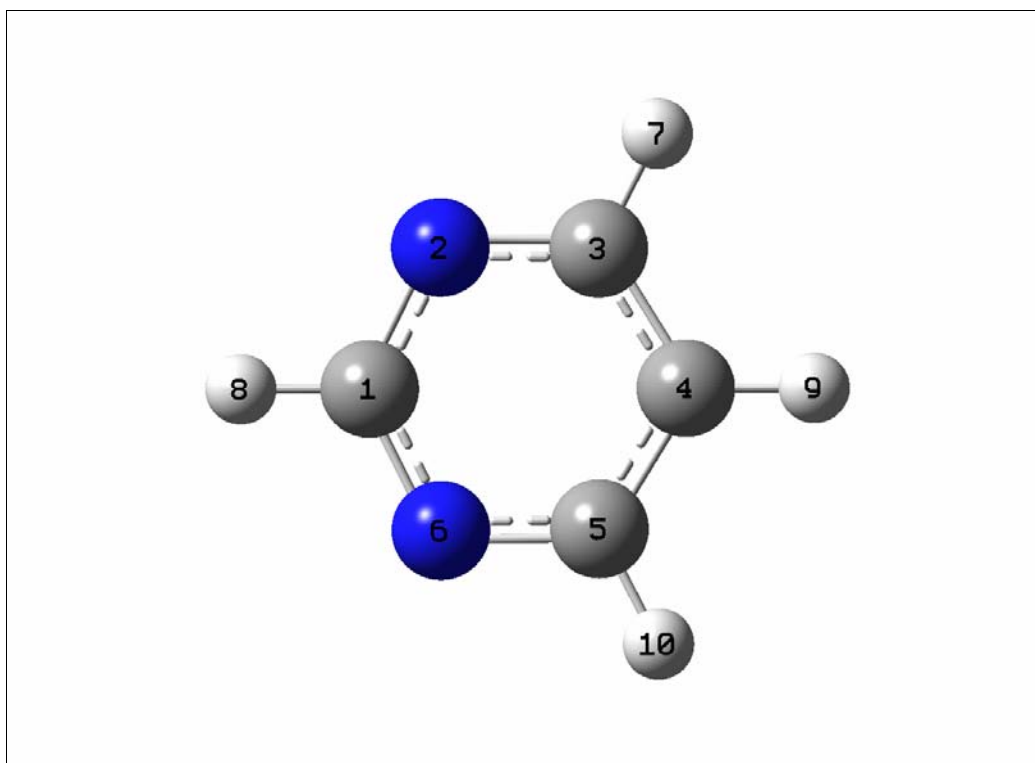


	S ₀ (C _{2v})	S ₁ (C _{2v})	S ₁ (C _s)	D ₀ (C _{2v})
R(1,2)	1.391	1.376	1.375	1.399
R(1,6)	1.334	1.373	1.374	1.306
R(1,8)	1.084	1.064	1.064	1.083
R(2,3)	1.388	1.403	1.403	1.390
R(2,9)	1.081	1.072	1.072	1.081
R(3,7)	1.082	1.069	1.068	1.082
A(2,1,6)	123.5	113.1	112.7	114.3
A(2,1,8)	120.3	126.7	126.7	125.2
A(6,1,8)	116.2	120.2	120.6	120.5
A(1,2,3)	118.5	121.7	121.2	118.9
A(1,2,9)	120.2	117.6	118.0	118.3
A(3,2,9)	121.3	120.7	120.6	122.8
A(2,3,4)	118.6	119.6	119.6	121.1
A(2,3,7)	120.7	120.2	120.1	119.5
A(1,6,5)	117.5	130.7	128.9	132.5
D(6,1,2,3)			-6.9	
D(6,1,2,9)	180	180	176.3	180
D(8,1,2,3)	180	180	174.3	180
D(8,1,2,9)			-2.5	
D(2,1,6,5)			22.5	
D(8,1,6,5)	180	180	-158.7	180
D(1,2,3,4)			-5.1	
D(1,2,3,7)	180	180	-179.1	180
D(9,2,3,4)	180	180	171.6	180
D(9,2,3,7)			-2.4	
D(2,3,4,5)			5.0	
D(2,3,4,10)	180	180	-171.6	180
D(7,3,4,5)	180	180	179.1	180
D(7,3,4,10)			2.4	
D(3,4,5,6)			6.9	
D(3,4,5,11)	180	180	-174.3	180
D(10,4,5,6)	180	180	-176.3	180
D(10,4,5,11)			2.5	
D(4,5,6,1)			-22.5	
D(11,5,6,1)	180	180	158.7	180
Energie [Hartee]	-248.3762	-248.206	-248.2154	-248.0427
Energie [kJ/mol]	-651987	-651540	-651565	-651112

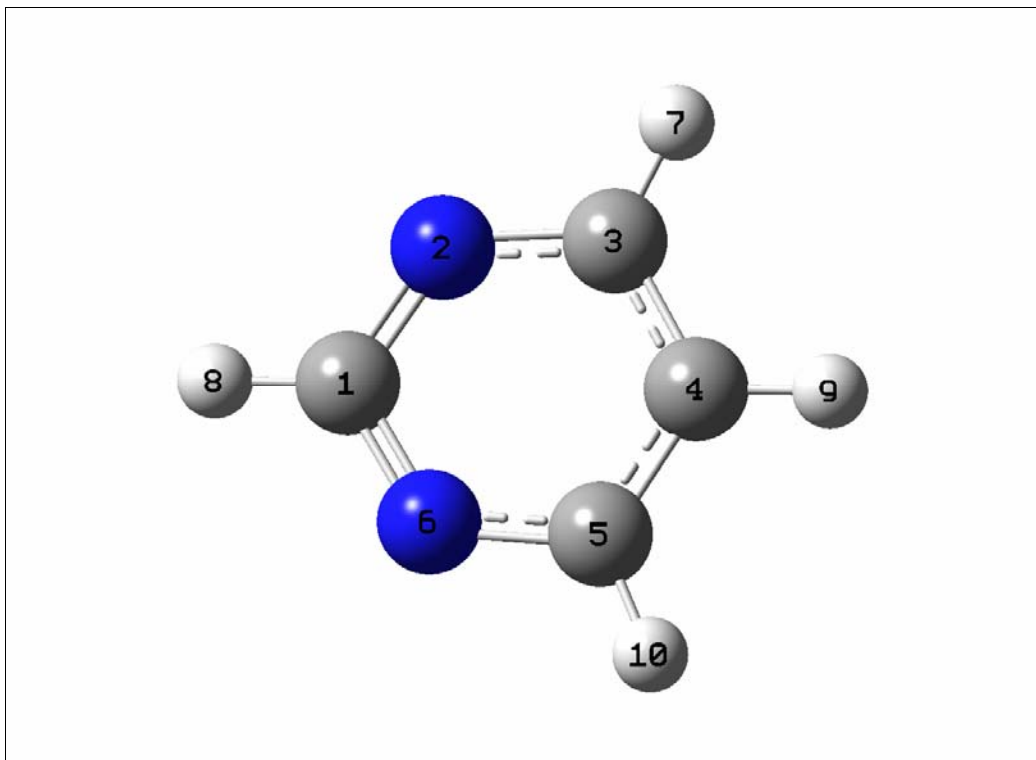
Zustand		1A_1	1B_1	2A_1
Symmetrie		C_{2v}	C_{2v}	C_s
Verfahren		B3LYP	CIS	CIS
Basissatz		cc-pvtz	6-311g++	6-311g++
6a	A_1	617	626	620
1	A_1	1012	970	990
12	A_1	1050	1063	1067
18a	A_1	1095	1109	1120
9a	A_1	1241	1271	1269
19a	A_1	1516	1522	1527
8a	A_1	1623	1686	1601
20a	A_1	3171	3328	3376
13	A_1	3148	3371	3337
2	A_1	3194	3421	3421
6b	B_2	670	637	672
18b	B_2	1078	1039	1103
15	B_2	1169	1159	1163
3	B_2	1282	1395	1393
14	B_2	1389	1291	1293
19b	B_2	1474	1470	1479
8b	B_2	1618	1594	1690
7b	B_2	3146	3332	3333
20b	B_2	3186	3413	3413
16a	A_2	384	461	441
10a	A_2	901	643	623
17a	A_2	1014	1082	1016
16b	B_1	421	-157	182
11	B_1	722	714	720
4	B_1	767	650	653
10b	B_1	967	831	837
5	B_1	1025	1091	1078

Berechnete Strukturen, Energie und Schwingungsfrequenzen von Pyrimidin

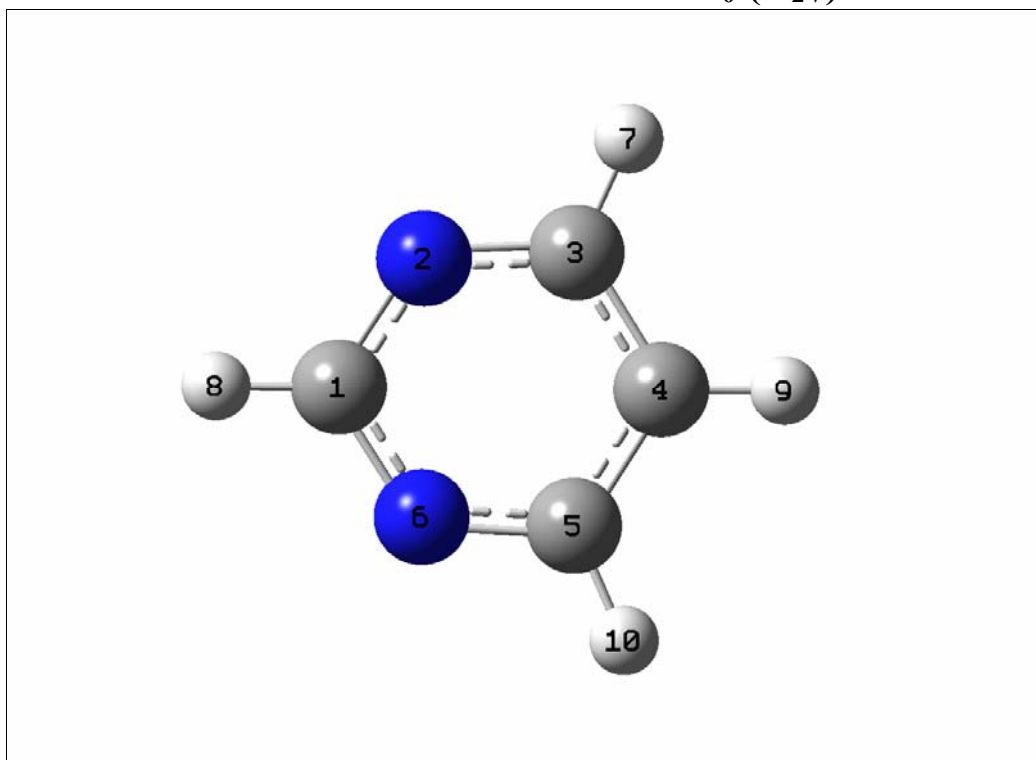
Grundzustand S_0 (C_{2v})



Erster angeregte Zustand S_1 (C_{2v})



Ionischer Grundzustand D_0 (C_{2v})

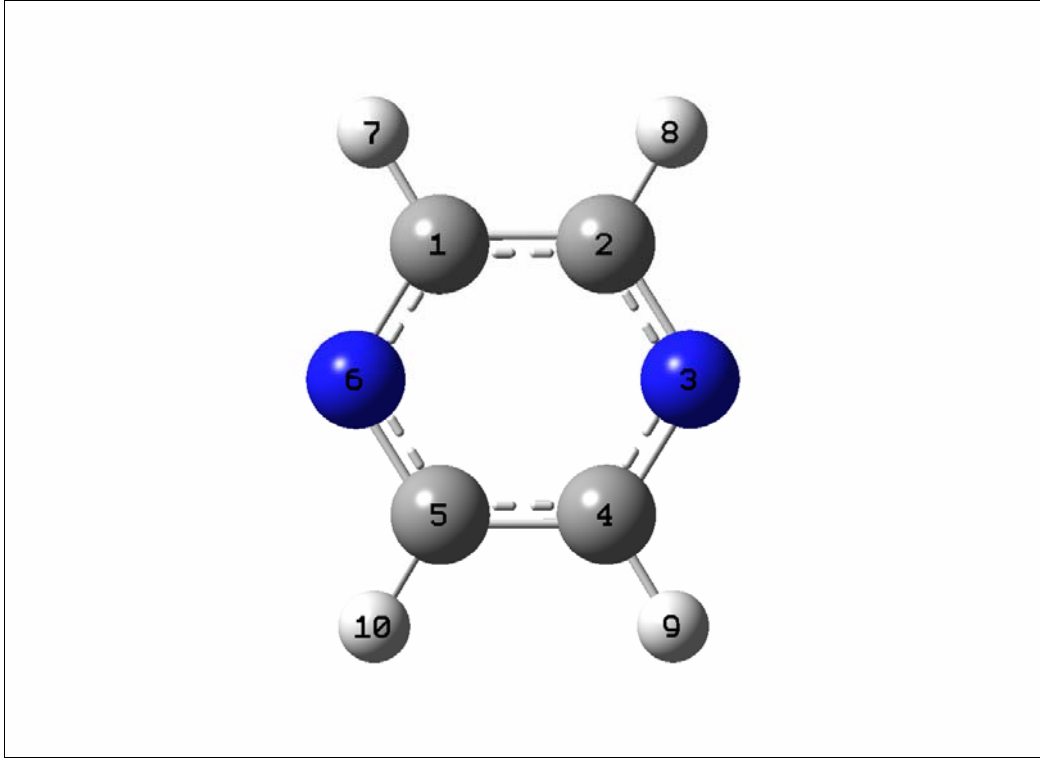


	S ₀	S ₁	D ₀
C ₁ -N ₂	1.3325	1.3206	1.3217
C ₃ -N ₂	1.3329	1.3734	1.3156
C ₃ -C ₄	1.3875	1.3874	1.393
H ₈ -C ₁	1.0838	1.0624	1.0795
H ₇ -C ₃	1.0845	1.065	1.0859
N ₂ -C ₁ -N ₆	126.9	115.49	113.77
N ₂ -C ₁ -H ₈	116.55	122.25	123.12
C ₁ -N ₂ -C ₃	116.06	122.462	125.88
N ₂ -C ₃ -C ₄	122.18	177.43	120.07
H ₇ -C ₃ -C ₄	121.18	124.57	122.73
C ₃ -C ₄ -C ₅	116.62	118.72	114.33
H ₉ -C ₄ -C ₃	121.69	120.64	122.83
Energie [Hartree]	-264.4198	-264.2516	-264.0833
Energie [kJ/mol]	-694101	-698660	-693218

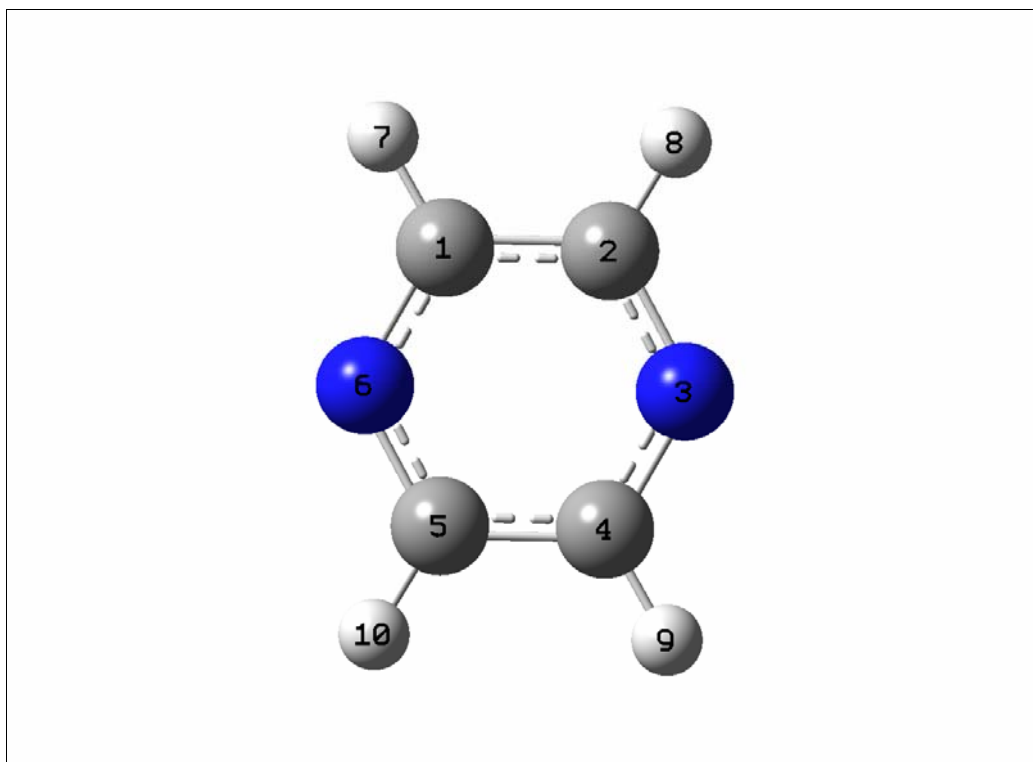
Zustand		¹ A ₁	¹ B ₁	² B ₂
Symmetrie		C _{2v}	C _{2v}	C _{2v}
Verfahren		B3LYP	CIS	B3Lyp
Basissatz		cc-pvtz	6-311g++	cc-pvtz
6a	A ₁	698	709	663
1	A ₁	985	1031	1049
12	A ₁	1079	1104	975
9a	A ₁	1155	1196	1147
19a	A ₁	1423	1521	1433
8a	A ₁	1577	1624	1564
13	A ₁	3176	3415	3286
2	A ₁	3216	3444	3245
20a	A ₁	3206	3356	3190
6b	B ₂	641	432	564
18b	B ₂	1084	1067	1180
15	B ₂	1191	1179	1200
3	B ₂	1241	1398	1354
14	B ₂	1406	1460	1020
19b	B ₂	1487	1526	1445
8b	B ₂	1578	826	1493
7b	B ₂	3183	3405	3190
16a	A ₂	419	328	462
17a	A ₂	1002	699	948
16b	B ₁	357	439	374
4	B ₁	750	549	625
10b	B ₁	1023	1067	942
11	B ₁	830	752	1013
5	B ₁	991	1001	856

Berechnete Strukturen, Energie und Schwingungsfrequenzen von Pyrazin

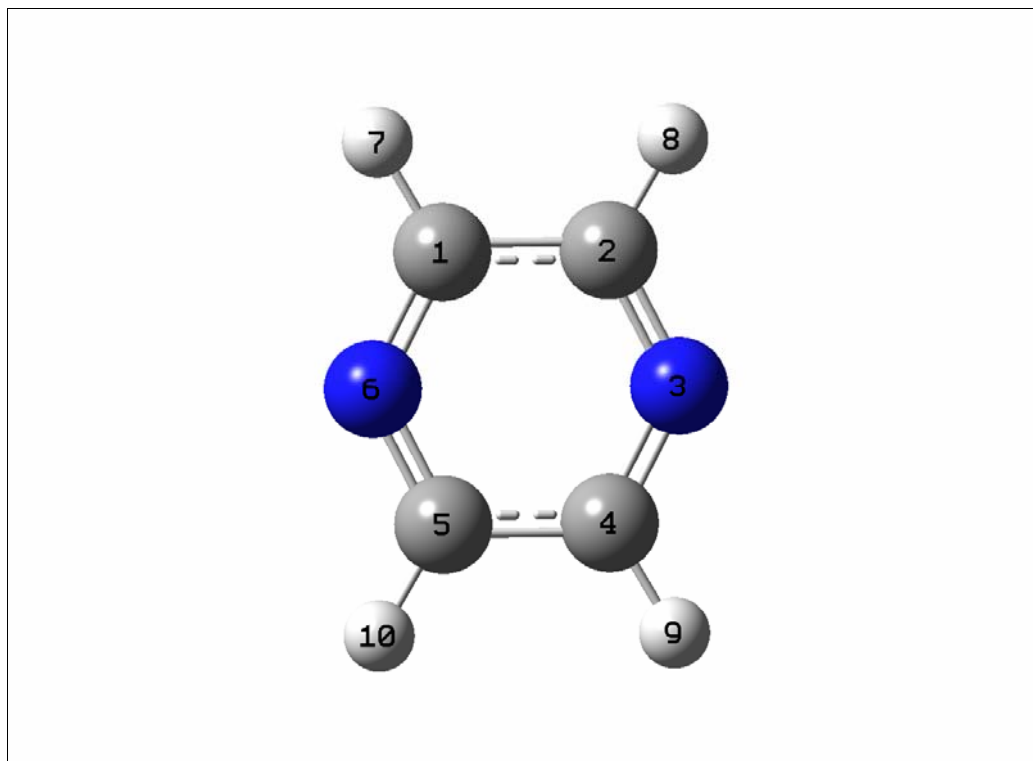
Grundzustand S_0 (D_{2h})



Erster angeregte Zustand S_1 (D_{2h})



Ionischer Grundzustand D_0 (D_{2h})



	S ₀	S ₁	D ₀
C ₁ -C ₂	1.3911	1.3893	1.4267
C ₁ -N ₆	1.3318	1.3416	1.3
C ₁ -H ₇	1.0837	1.0675	1.0842
C ₂ -C ₁ -N ₆	121.88	119.11	117.47
N ₆ -C ₁ -H ₇	117.27	120.52	121.83
C ₂ -C ₁ -H ₇	120.84	120.35	120.68
Energie [Hartree]	-264.4133	-264.0242	-264.0776
Energie [kJ/mol]	-694084	-693635	-693203

Zustand		¹ A _g	¹ B _{3u}	² A _g
Symmetrie		D _{2h}	D _{2h}	D _{2h}
Verfahren		B3LYP	CIS	B3Lyp
Basissatz		cc-pvtz	6-311g++	cc-pvtz
6a	A _g	612	669	665
1	A _g	1041	1073	1036
9a	A _g	1252	1291	1213
8a	A _g	1613	1645	1495
2	A _g	3169	3400	3185
10a	B _{1g}	949	607	424
4	B _{2g}	782	551	649
5	B _{2g}	1000	980	944
6b	B _{3g}	719	708	645
3	B _{3g}	1377	1429	1306
8b	B _{3g}	1577	1249	1644
7b	B _{3g}	3148	3364	3158
16a	A _u	351	482	408
17a	A _u	1011	1007	963
12	B _{1u}	1035	393	768
18a	B _{1u}	1165	1052	1139
19a	B _{1u}	1516	1505	1462
13	B _{1u}	3150	3364	3164
18b	B _{2u}	1090	1146	983
14	B _{2u}	1214	1188	1426
19b	B _{2u}	1444	1463	1165
20	B _{2u}	3163	3394	3177
16b	B _{3u}	437	304	476
11	B _{3u}	808	838	782

Literaturverzeichnis

- [Alb61] A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1476, 1961
- [Ban] C.N. Bannwell und E.M. McCash, *Molekülspektroskopie*, Oldenbourg Verlag, München (1999)
- [Bar94] L. Ya. Baranov, R. Kris, R.D. Levine und E. Even, *J. Chem. Phys.*, **100**, 186, 1994
- [Bec97] M. Becucci, N.M. Lakin, G. Pietraperzia, P.R. Salvi, E. Castellcui und E.R.Th. Kerstel, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10399, 1997
- [Bet] H.A. Bethe und E.E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two electron Atoms*, Springer, New York (1957)
- [Bol84] A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos und G. Adritsopoulos, *J. Mol. Spec.*, **103**, 240, 1984
- [Bor27] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457, 1927
- [Cai00] Z.L. Cai und J.R. Reimers, *J. Phys. Chem.*, **104**, 8389, 2000
- [Cal64] S. Califano, S.G. Adembri und G. Sbrana, *Spectrochim. Acta*, **20**, 385, 1964
- [Cha99] M. Chachisvillis und A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **103**, 7408, 1999
- [Cho04] K.W. Choi, D.S. Ahn, S. Lee, H. Choi, K.B. Baeck, S.U. Heo, Y.S. Coi und S.K. Kim, *ChemPhysChem*, **5**, 737, 2004
- [Cho06] K.W. Choi, D.S. Ahn, J.H. Lee und S. K. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2634, 2006
- [Chu93a] W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4520, 1993
- [Chu93] W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5800, 1993
- [Col] N.B. Colthup, H.L. Daly, E.S. Wiberly, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, (1990)
- [Coo78] W.E. Cooke Und T.F. Gallagher, *Phys. Rev. A*, **17**, 1226, 1978
- [Cot] R.J. Cotter, *Time of Flight Mass Spectrometry*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1997)

- [Dem] W. Demtröder, *Molekülphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, (2003)
- [Det84] K. M. Dethlefs, M. Sander und E.W. Schlag, *Z. Naturforsch. A*, **39**, 1089, 1984
- [Det98] K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1346, 1998
- [Die] H.J. Dietrich, *Langlebige, molekulare Rydbergzustände in der ZEKE Spektroskopie: Ionisationsdynamik und experimentelle Techniken*, Herbert Utz Verlag, München, 1997
- [Ein05] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**, 132, 1905
- [Fan75] U. Fano, *Phys. Rev. A*, **31**, 495, 1975
- [Fis00] G. Fischer und P. Wormell, *Chem. Phys.*, **257**, 1, 2000
- [Fis03] G. Fischer, Z.L. Cai, J.R. Reimers und P. Wormell, *J. Phys. Chem.*, **107** 3093, 2003
- [Fül92] M.P. Fülcher, K. Andersson und B.O. Roos, *J. Phys. Chem*, **96**, 9204, 1992
- [Gal] T.F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge, (1994)
- [Gre85] G.H. Greene und C. Jungen, *Adv. Mol. Phys*, **21**, 51, 1985
- [Gun] F. Gunzer, *Dissertation*, Kiel (2002)
- [Gun02] F. Gunzer und J. Grotemeyer, *PCCP*, **4**, 24, 2002
- [Gun03] F. Gunzer und J. Grotemeyer, *Int. J. Mass Spec*, **228**, 2, 2003
- [Hah01] S. Hahn und G. Stock, *PCCP*, **3**, 2331, 2001
- [Hal88] W. Hallwachs, *Ann. Phys.*, **33**, 301, 1888
- [Hen36] V. Henri und P. Angenot, *J. de Chim. Phys.*, **33**, 1936
- [Her] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II Infrared and Raman Spectroscopy of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, (1945)
- [Her87] H. Herz, *Ann. Phys.*, **31**, 983, 1887
- [Hil82] R. Hilbig und R. Wallenstein, *App. Opt.*, **21**, 913, 1982
- [Hil83] R. Hilbig und R. Wallenstein, *IEEE*, **19**, 1759, 1983
- [Hoh64] G. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864, 1964
- [Hol01] U. Hollenstein, R. Seiler, H. Schmutz, M. Andrist und F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5461, 2001
- [Inn74] S.N. Thakur und K.K. Innes, *J. Mol. Spec.*, **52**, 130, 1974
- [Inn88] K.K. Innes, I.G. Ross und W. R. Moomaw, *J. Mol. Spec*, **132**, 492, 1988
- [Ito72] M. Ito, I. Suzuka, Y. Udagawa, N. Mikami Und K. Kaya, *Chem. Phys. Let.*, **16**, 211, 1972

- [Ito74] M. Ito und I. Suzuka, *Chem. Phys. Let.*, **31**, 467, 1975
- [Jen] F. Jensen, *Introduction to Computational chemistry*, Willey and Sons Ltd., Chisester, (1999)
- [Jes72] J.P. Jesson, H.W. Kroto und A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **36**, 6257, 1972
- [Jun84] C. Jungen, *Phys. Rev. Let.*, **53**, 2394, 1984
- [Kal72] A.H. Kalantar, E.S. Franzosa und K.K. Innes, *Chem. Phys. Let.*, **17**, 335, 1972
- [Kas50] M. Kasha, *Discussion Faraday Soc.*, **9**, 14, 1950
- [Klo98] T.D. Klots, *Spectrochim. Act.*, **54**, 1989
- [Kni75] A. E. W. Knight, C. M. Lawburgh and C. S. Parmenter, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4336, 1975
- [Koh65] W. Kohn und L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133, 1965
- [Koo34] T. Koopmans, *Physica I*, **104**, 1934
- [Kwo03] C.H. Kwon, H.L. Kim und M.S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6327, 2003
- [Lem96] G. Lembach und B.Brutschy, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19758, 1996
- [Lem97] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem A*, **107**, 6156, 1997
- [Lin02] J.L. Lin, K.C. Lin und W.B. Tzeng, *J. Phys. Chem A*, **106**, 6462, 2002
- [Lit81] M.G. Littman, M.M. Kash und D. Kleppner, *Phys. Rev. Let.*, **41**, 103, 1981
- [Lor57] R.C. Lord, A.L. Marston und F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **9**, 113, 1957
- [Mar72] C.J. Marzzacco und E.F. Zalewski, *J. Mol. Spec.*, **43**, 239, 1972
- [Mar90] J.P.Marangos, N. Shen, H. Ma, M.H.R. Hutchinson, *J. Opt. Soc. Am.*, **7**, 1254, 1990
- [Moc76] Y. Mochizuki, K. Kaya und M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4163, 1976
- [Moc78] Y. Mochizuki, K. Kaya und M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **69**, 935, 1978
- [Moc81] Y. Mochizuki, K. Kaya und M. Ito, *Chem. phys.*, **54**, 375, 1981
- [Møl34] C. Møller und M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618, 1934
- [Mor29] P.M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57, 1929
- [Pau] L. Pauling und E.W. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill New York,, (1935)
- [Pea69] W.P. Peatman, T.B. Borne und E.W. Schlag, *Chem. Phys. Let.*, **3**, 492, 1969
- [Ram78] B.D. Ramson und K.K. Innes, *J. Mol. Spec.*, **69**, 394, 1978
- [Rei88] G. Reiser, *Chem. Phys. Let.*, **152**, 119, 1988
- [Sat98] S. Sato und K. Kimura, *Chem. Phys. Let.*, **249**, 155, 1996
- [Sbr66] G. Sbrana, G. Adembri and S. Califano, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1831, 1966

- [Sbr73] G. Sbrana, V. Schettino und R. Righini, *J.Chem. Phys.*, **59**, 2441, 1973
- [SCH] E. W. Schlag, *ZEKE Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)
- [Sel83] J.I. Selco, P.L. Holt und R.B. Weisman, *J. Chem. Phys.*, **79**, 3269, 1983
- [Sei91] L. Seidner, G. Stock, A.L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5298, 1991
- [Sig] K. Siglow, *Dissertation*, TU München, 2000
- [Spo45] H. Sponer und H. Stücklen, *J. Chem. Phys.*, **14**, 101, 1945
- [Ste] R.F. Stebbings und F.B. Dunning, *Rydberg states of Atoms and Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, (1983)
- [Suz72] I. Suzuka, N. Mikami, Y. Udagawa, K. Kaya und M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4500, 1972
- [Suz74] I. Suzuka, N. Mikami und M. Ito, *J. Mol. Spec.*, **52**, 21, 1974
- [Tsu03] M. Tsubouchi und T. Suzuki, *J. Phys. Chem A*, **107**, 10897, 2003
- [Tze99] W.B. Tzeng und J.L. Lin, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8612, 1999
- [Ued81] E. Ueda, Y. Udagawa und M. Ito, *Chem. Let.*, 873, 1981
- [Uph01] A. Uphoff, A. Meffert und J. Grotemeyer, *Eur. J. Mass spec.*, **584**, 279, 2001
- [Vil88] E. Villa, A. Amirav und E.C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5393, 1988
- [Wal] D. Wald, *Gruppentheorie für Chemiker*, Willey-VCH, (1985)
- [Wat54] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1564, 1954
- [Wil34] E.B. Wilson, *Phys. Rev*, **45**, 706, 1934
- [Wil93] K.F. Wiles, C.S. Yeh und M.A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 156, 1993
- [Woy93] C. Woywood, A.L. Sobolewski, H.J. Werner und W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1400, 1993
- [Wu03] D.Y. Wu, M. Hayashi, Y.J. Shiu, K.K. Liang, C.H. Chang und S.H. Lin, *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 735, 2003
- [Yam77] I. Yamazaki und H. Baba, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5826, 1977
- [Yam79] I. Yamazaki, K. Sushida und H. Baba, *J. Chem. Phys.*, **71**, 381, 1979
- [Yam83] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka und K. Yoahihara, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 395, 1983
- [You] David Young, *Computational Chemistry*, Willey-VCH Verlag, (2001)
- [Zen96] . Zeng, N.S. Hush und J.R. Reimers, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9204, 1996
- [Zhu91] L. Zhu, S. Hillenbrand und P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2237, 1991

- [Zhu99] L. Zhu und P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2322, 1999
- [Zim79] M.L. Zimmerman, M.G. Littman, M.M. Kash und D. Klepper, *Phys. Rev. A*,
20, 2251, 1979

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Grotemeyer für die Betreuung und Unterstützung während dieser Arbeit.

Uwe Eggers, Micheal Karstens und Klaus Warms danke ich für die Unterstützung in Sachen Elektronik und Technik.

Allen Angehörigen der Werkstatt des Instituts für physikalische Chemie für die schnelle Ausführung der Arbeiten.

Weiterhin allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Grotemeyer für die gute Zusammenarbeit und in der Unterstützung in chemischen Fragen.

Ein ganz besondere Dank gilt meinen Eltern sowohl für die finanzielle wie moralische Unterstützung während meines Studiums.

Curriculum vitae

Augustenstr. 79
24143 Kiel

Telefon 0160/98467202
E-Mail riese@phc.uni-kiel.de

Mikko Riese

Persönliche Informationen

Familienstand: ledig
Nationalität: Deutsch
Alter: 32
Geburtsort: Hamburg

Schule

1980-1984 Grundschule, Ahrensbök
1984-1994 Johann-Heinrich-Voß-Gymnasium, Eutin

Ersatzdienst

1994-1995 Zivildienstleistender im St. Elisabeth Krankenhaus in Eutin

Studium

1996-2001 Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

04/2001-04/2002 Anfertigen der Diplomarbeit am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Abteilung Atom – und Plasmaphysik

Seit 01.09.2003 Wissenschaftlicher Angestellter mit Zielrichtung Promotion an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Institut für Physikalische Chemie, AK Prof. Dr. Grottemeyer

Tätigkeiten neben dem Studium

2000-2002 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

01.08-29.09.2000 Praktikum bei der Firma 4H-Jena-Engineering in Kiel

